

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 7XP1-0032	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02098	International filing date (day/month/year) 31 March 2000 (31.03.00)	Priority date (day/month/year) 31 March 1999 (31.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 7/06, 7/12		
Applicant JAPAN as represented by SECRETARY OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
- ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of 10 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 October 2000 (27.10.00)	Date of completion of this report 08 November 2000 (08.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02098

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-4,6-12,17-57, as originally filed
pages 5,13-16, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages 2-15,18,23,26-45, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages 1,17,19,20,22,24,25, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the drawings:
pages 1-12, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 16-21
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02098

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-15,17-20,22-45	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-15,17-20,22-45	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15,17-20,22-45	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The method and apparatus for modifying the surface layer of a molded resin, and the molded resin for which the surface layer has been modified, the lens, film, fiber and optical fiber, which together make up the inventions disclosed in claims 1-15, 17-20 and 22-45, are neither disclosed in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REC'D 28 NOV 2000

WIPO PCT


PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 7XP1-0032	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02098	国際出願日 (日.月.年) 31.03.00	優先日 (日.月.年) 31.03.99
国際特許分類(IPC) Int.Cl ⁷ C08J7/06, 7/12		
出願人(氏名又は名称) 工業技術院長が代表する日本国		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>10</u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 27.10.00	国際予備審査報告を作成した日 08.11.00	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 吉澤 英一 	4J 9543
電話番号 03-3581-1101 内線 3493		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-4, 6-12, 17-57 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 5, 13-16 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 2-15, 18, 23, 26-45 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 1, 17, 19, 20, 22, 24, 25 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-12 ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 16, 21 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性（N）

請求の範囲	1-15, 17-20, 22-45	有
請求の範囲		無

進歩性（IS）

請求の範囲	1-15, 17-20, 22-45	有
請求の範囲		無

産業上の利用可能性（IA）

請求の範囲	1-15, 17-20, 22-45	有
請求の範囲		無

2. 文献及び説明（PCT規則70.7）

請求の範囲1-15, 17-20, 22-45に記載された発明の、樹脂成形物表面層の改質方法、樹脂成形物表面の改質装置、並びに、表面層が改質された樹脂成形物、レンズ、フィルム、繊維、及び、光ファイバーについては、国際調査報告に列記されたいずれの文献にも記載されておらず、また、当業者にとって自明なものでもない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(l) 昇華性色素を含有し、かつ、揮発性の不純物を含まない、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(m) 昇華性色素と樹脂とからなり、これらの組成が均一な、着色された表面層を樹脂成形物の表面に効率よく作製する方法、

(n) 樹脂成形物の表面平滑性を損なわずに、昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(o) 樹脂成形物の表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(p) 広範な種類の昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(q) 複雑な機械的制御なしに、膜厚および／または組成が均一な昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(r) 表面層の面積の大小に関わらず、均一な膜厚および／または組成を有する昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(s) 上記(k)～(r)の特徴を有する着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製するための装置、

(t) 上記(k)～(r)の特徴を有する着色された表面層を持つ樹脂成形物、

(u) 表面層が改質されたことによって、表面層が機能性を付与された樹脂成形物、を提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、本願の請求の範囲1記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物と、前記樹脂成形物とを、閉じた空間内に、互いに固体状態では接触しないように別々に載置し、前記閉じた空間内のすべてを、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に相当する特定の温度かつ特定の圧力状態に置き、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

THIS PAGE BLANK (USP 12,

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 1 3 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色方法は、

請求の範囲 1 3 に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記有機化合物として、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を用いることによって、前記樹脂成形物の表面層を改質すると同時に着色することを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 1 7 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物と、前記樹脂成形物とを、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、

前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、

前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を備え、

更に、前記有機化合物が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、以下の (A) ～ (E) の 5 つの態様からなる群の中から選択される少なくとも 1 つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする。

(A) 前記有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(B) 前記有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(C) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(D) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源

THIS PAGE BLANK (USPTO,

基板の表面に塗工または成膜されている、

(E) 多孔性の昇華源基板表面の孔に前記有機化合物が含浸されたもの。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲18記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第1の真空容器と、

前記樹脂成形物を、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第2の真空容器と、

第1の真空容器と第2の真空容器とを相互に連結させる接続配管と、

前記接続配管の開閉機構と、

第1の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

第2の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲19記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、

請求の範囲17、または、請求の範囲18のいずれかに記載の樹脂表面層の改質装置であって、

粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための攪拌機構を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲20記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、

請求の範囲17、または、請求の範囲18のいずれかに記載の樹脂表面層の改質装置であって、

繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を、減圧状態で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための巻取り

THIS PAGE BLANK (USPTO)

機構を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 2 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、

昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素と、前記樹脂成形物とを、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、

前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、

前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を備え、

更に、前記色素が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、上記 (A) ～ (E) の 5 つの態様からなる群の中から選択される少なくとも 1 つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 3 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、

昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第 1 の真空容器と、

前記樹脂成形物を、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第 2 の真空容器と、

第 1 の真空容器と第 2 の真空容器とを相互に連結させる接続配管と、

前記接続配管の開閉機構と、

第 1 の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

第 2 の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記

THIS PAGE BLANK (USPTO)

色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 4 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、

請求の範囲 2 2、または、請求の範囲 2 3 のいずれかに記載の樹脂表面層の着色装置であって、

粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための攪拌機構を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 5 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、

請求の範囲 2 2、または、請求の範囲 2 3 に記載の樹脂表面層の着色装置であって、

繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を減圧状態で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための巻取り機構を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 6 記載の発明に係る樹脂成形物は、

請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 1 0、請求の範囲 1 1、または、請求の範囲 1 2 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 7 記載の発明に係る樹脂成形物は、

請求の範囲 1 3 に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請求の範囲

1. (補正後) 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物と、前記樹脂成形物とを、閉じた空間内に、互いに固体状態では接触しないように別々に載置し、

前記閉じた空間内の全てを、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に相当する特定の温度かつ特定の圧力状態に置き、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とする樹脂成形物表面層の改質方法。

2. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を閉じた第1の空間内に載置し、

一方、前記樹脂成形物を閉じた第2の空間内に載置し、

閉じた第2の空間内の温度を、閉じた第1の空間内の温度と同一または閉じた第1の空間内の温度よりも高く制御し、

閉じた第1の空間内の圧力を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、

閉じた第2の空間内の圧力を、閉じた第1の空間内の圧力と同一または閉じた第1の空間内の圧力よりも低く制御し、

次いで、閉じた第1の空間と閉じた第2の空間とを連結させて、閉じた第1の空間と閉じた第2の空間とを合わせた閉じた第3の空間を形成し、更に、閉じた第3の空間内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御し、

連結前の閉じた第1の空間内に充満した前記有機化合物の蒸気が連結前の閉じた第2の空間内に拡散するようにし、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とする樹脂成形物表面層の改質方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

15. 請求の範囲13に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記有機化合物として、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を用いることによって、前記樹脂成形物の表面層を改質すると同時に着色することを特徴とする樹脂表面層の着色方法。

16. (削除)

17. (補正後) 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物と、前記樹脂成形物とを、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、

前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、

前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を備え、

更に、前記有機化合物が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、以下の(A)～(E)の5つの態様からなる群の中から選択される少なくとも1つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

(A) 前記有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(B) 前記有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(C) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(D) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(E) 多孔性の昇華源基板表面の孔に前記有機化合物が含浸されたもの。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

18. 昇華性を有じかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第1の真空容器と、

前記樹脂成形物を、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第2の真空容器と、

第1の真空容器と第2の真空容器とを相互に連結させる接続配管と、

前記接続配管の開閉機構と、

第1の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

第2の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、
を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

19. (補正後) 請求の範囲17、または、請求の範囲18のいずれかに記載の樹脂表面層の改質装置であって、

粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための攪拌機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

20. (補正後) 請求の範囲17、または、請求の範囲18のいずれかに記載の樹脂表面層の改質装置であって、

繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を、減圧状態で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための巻取り機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

21. (削除)

22. (補正後) 昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素と、前記樹脂成形物とを、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、

前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、

前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を備え、

更に、前記色素が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、以下の(A)～(E)の5つの態様からなる群の中から選択される少なくとも1つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

(A) 前記有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(B) 前記有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(C) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(D) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(E) 多孔性の昇華源基板表面の孔に前記有機化合物が含浸されたもの。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

23. 昇華性を有じかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第1の真空容器と、

前記樹脂成形物を、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第2の真空容器と、

第1の真空容器と第2の真空容器とを相互に連結させる接続配管と、

前記接続配管の開閉機構と、

第1の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

第2の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、
を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

24. (補正後) 請求の範囲22、または、請求の範囲23のいずれかに記載の樹脂表面層の着色装置であって、

粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための攪拌機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

25. (補正後) 請求の範囲22、または、請求の範囲23のいずれかに記載の樹脂表面層の着色装置であって、

繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を、減圧状態で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための巻取り機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

26. 請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする樹脂形成物。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

E P



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 書類記号 7XP1-0032	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/02098	国際出願日 (日.月.年) 31.03.00	優先日 (日.月.年) 31.03.99
出願人 (氏名又は名称) 工業技術院長が代表する日本国		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 5 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08J7/06, 7/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08J7/00-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 204950, A (BAYER AG) 5. 5月. 1986 (05. 05. 86) 特許請求の範囲、第3頁左欄第33-43行、及び、同右欄第6-15, 27-43行&DE, 3517274, A&JP, 61-264030, A&NO, 8601711, A&ES, 8705002, A	1, 14, 26, 28, 34, 35, 40-42
Y	JP, 9-71672, A (富士電機株式会社) 18. 3月. 1997 (18. 03. 97) 特許請求の範囲及び図1, 3 (ファミリーなし)	16, 21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 04. 00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J 9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 47-13678, A (ソルヴェイ・アンド・コムパニイ) 17. 7月. 1972 (17. 07. 72) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-45
A	JP, 52-13565, A (オザリード・グループ・ホールディ ングス・リミテッド) 1. 2月. 1977 (01. 02. 77) 特許請求の範囲&DE, 2632418, A&FR, 231819 3, A	1-45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Takashi HIRAGA, Tetsuo MORIYA,
Qiyang CHEN, Junji TOMINAGA,
Nobufumi ATODA, Norio TANAKA,
Hiromitsu YANAGIMOTO, Ichiro UENO,
Koji TSUJITA

Attn: PCT Branch

Application No. US National Stage of PCT/JP00/02098

Filed: August 10, 2001

Docket No.: 110345

For: MODIFICATION METHOD OF SURFACE LAYER OF MOLDED RESIN
ARTICLE, AND MODIFICATION APPARATUS OF SURFACE LAYER OF
MOLDED RESIN ARTICLE

**TRANSLATION OF THE ANNEXES TO THE
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

Director of the U.S. Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231

Sir:

Attached hereto is a translation of the annexes to the International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/409). The attached translated material replaces material in the specification and claims.

Respectfully submitted,



James A. Oliff
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

JAO:TJP/zmc

Date: August 10, 2001

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461
--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CLAIMS

1. (Amended) A modification method of the surface layer of a molded resin article which comprises the steps of:

separately placing, in a closed space, an organic compound having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be coated, and the molded resin article such that they do not contact each other at their solid state;

bringing entire closed space to a state having a particular temperature and pressure corresponding to a saturated sublimation pressure state of the organic compound;

uniformly depositing a vapor of the organic compound on the surface of the molded resin article; and

allowing the deposited organic compound to penetrate/disperse from the surface of the molded resin article into its inside.

2. A modification method of the surface layer of a molded resin article which comprises the steps of:

placing, in a first closed space, an organic compound having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be coated;

on the other hand, placing the molded resin article in a second closed space;

controlling a temperature in the second closed space so as to be equal to or higher than the temperature in the first closed space;

bringing a pressure in the first closed space to a saturated sublimation pressure state of the organic compound;

controlling a pressure in the second closed space so as to be equal to or lower than the pressure in the first closed space;

subsequently, connecting the first closed space to the second closed space to form a third closed space in which the first

THIS PAGE BLANK (USPTO)

closed space is combined with the second closed space, and further controlling the temperature and the pressure so that the whole of the third closed space may be in the saturated sublimation pressure state of the organic compound;

allowing a vapor of the organic compound with which the first closed space before the connection is filled to diffuse into the second closed space before the connection;

uniformly depositing the vapor of the organic compound on the surface of the molded resin article; and

allowing the deposited organic compound to penetrate/disperse from the surface of the molded resin article into its inside.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(page 66)

15. The modification method of the resin surface layer according to claim 13 wherein:

a dyestuff having the sublimation properties and the affinity for the resin of the molded resin article to be coated is used as the organic compound to modify and simultaneously color the surface layer of the molded resin article.

16. (Deleted)

17. (Amended) A modification apparatus for the surface layer of a resin which comprises:

a tightly closable container for placing an organic compound having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be coated, and the molded resin article in a saturated sublimation pressure state of the organic compound;

an exhaust system for adjusting a pressure in the tightly closable container;

heating means for allowing the organic compound to penetrate/disperse into the molded resin article, after the organic compound sublimates and a vapor of the organic compound is deposited on the surface of the molded resin article; and

a sublimation source substrate on which the organic compound is held in at least one manner selected from the group consisting of the following five manners (A) to (E) so that the organic compound can be deposited on the surface of the molded resin article:

(A) the organic compound being singly applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into a film on the surface;

(B) the organic compound and a binder resin being applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into the film on the surface;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(C) a porous particle impregnated with the organic compound being applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into the film on the surface;

(D) the porous particle impregnated with the organic compound and a binder resin being applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into the film on the surface; and

(E) a hole in the surface of a porous sublimation source substrate being impregnated with the organic compound.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(page 67)

18. A modification apparatus for a resin surface layer which comprises:

a tightly closable first vacuum container for placing an organic compound having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be coated in a saturated sublimation pressure state;

a tightly closable second vacuum container for placing the molded resin article in the saturated sublimation pressure state of the organic compound;

a connection pipe for connecting the first vacuum container to the second vacuum container;

an opening/closing mechanism of the connection pipe;

an exhaust system for independently adjusting the pressure in the first vacuum container;

an exhaust system for independently adjusting a pressure in the second vacuum container; and

heating means for allowing the organic compound to penetrate/disperse into the molded resin article, after the organic compound sublimates and a vapor of the organic compound is deposited on the surface of the molded resin article.

19. (Amended) The modification apparatus for the resin surface layer according to either one of claims 17 and 18 which further contains:

a stirring mechanism for stirring the molded resin article of a powder form.

20. (Amended) The modification apparatus for the resin surface layer according to either one of claims 17 and 18 which further contains:

a wind-up mechanism for winding up the molded resin article

THIS PAGE BLANK (USPTO)

of a form selected from a textile form, a fiber form and a film form around a reception side reel from a supply side reel under reduced pressure.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(page 68)

21. (Deleted)

22. (Amended) A coloring apparatus for the surface layer of a molded resin article which comprises:

a tightly closable container for placing a dyestuff having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be colored, and the molded resin article in a saturated sublimation pressure state of the dyestuff;

an exhaust system for adjusting a pressure in the tightly closable container;

heating means for allowing the dyestuff to penetrate/disperse into the molded resin article, after the dyestuff sublimates and a vapor of the dyestuff is deposited on the surface of the molded resin article; and

a sublimation source substrate on which the dyestuff is held in at least one manner selected from the group consisting of the following five manners (A) to (E) so that the dyestuff can be deposited on the surface of the molded resin article:

(A) the organic compound being singly applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into a film on the surface;

(B) the organic compound and a binder resin being applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into a film on the surface;

(C) a porous particle impregnated with the organic compound being applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into a film on the surface;

(D) the porous particle impregnated with the organic compound and the binder resin being applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into a film on the surface; and

(E) a hole in the surface of a porous sublimation source

THIS PAGE BLANK (USPTO)

substrate being impregnated with the organic compound.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(page 23)

23. A coloring apparatus for a resin surface layer which comprises:

- a tightly closable first vacuum container for placing a dyestuff having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be colored in a saturated sublimation pressure state;

- a tightly closable second vacuum container for placing the molded resin article in the saturated sublimation pressure state of the dyestuff;

- a connection pipe for connecting the first vacuum container to the second vacuum container;

- an opening/closing mechanism of the connection pipe;

- an exhaust system for independently adjusting the pressure in the first vacuum container;

- an exhaust system for independently adjusting a pressure in the second vacuum container; and

- heating means for allowing the dyestuff to penetrate/disperse into the molded resin article, after the dyestuff sublimates and a vapor of the dyestuff is deposited on the surface of the molded resin article.

24. (Amended) The coloring apparatus for the resin surface layer according to either one of claims 22 and 23 which further contains:

- a stirring mechanism for stirring the molded resin article of a powder form.

25. (Amended) The coloring apparatus for the resin surface layer according to either one of claims 22 and 23 which further contains:

- a wind-up mechanism for winding up the molded resin article of a form selected from a textile form, a fiber form and a film

THIS PAGE BLANK (USPTO)

form around a reception side reel from a supply side reel under reduced pressure.

26. A molded resin article wherein its surface layer is modified by the modification method of the resin surface layer according to any one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/913315

518 Rec'd PC/PTO 10 AUG 2001

Title of the Invention:

Modification Method of Surface Layer of Molded Resin Article,
and Modification Apparatus of Surface Layer of Molded Resin Article

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Japanese Patent Laid-open Publication No. Sho 61-264030

Laid-open Publication Date: November 21, 1986

(corresponding to EP204950A)

Applicant: Bayer AG (DE)

Inventor(s): SCHMID HELMUT DR., MULLER PETER ROLF DR.,

LOWER HARTMUT DR., DEPCIK HANS-WENER ING.

[What is claimed is:]

1. A method for surface-compounding a preshaped plastic part afterward with a material, wherein a surface of the plastic part is exposed to at least one sublimate material, the sublimate material being in a gaseous phase at temperatures over 130°C diffusing into the surface area of the plastic part, which is heated up to at least 75°C, and being accumulated by means of cooling therein.
2. A method according to claim 1, wherein organic material with molecular weight of 100 to 3,000 is incorporated.
3. A method according to claim 1 or 2, wherein the organic material is heated to a temperature of 150 to 300 °C to enable its diffusion into the surface area of the plastic part.
4. A method according to any one of claims 1 to 3, wherein the surface of the plastic part is heated with radiation energy.
5. A method according to any one of claims 1 to 4, wherein an exposure time t is determined, with respect to a given depth into which the organic material is invaded, in accordance with the equation of $\ln t = A/T - B$, T being an absolute temperature and B and A being constants dependent on the material.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6. A plastic part to be surface-compounded, particularly a thermoplastic part, wherein sublimate material is incorporated into a surface area of the plastic part, the sublimate material having a maximum value near the surface and the amount thereof being decreased as its depth being increased.

7. A plastic part according to claim 6, wherein the specific density of the sublimate material reaches at least half a maximum specific density of the sublimate material at a depth where the intensity of a different medium acting from an outer area is decreased to the value of one fourth of the original value.

A plastic part to be specially surface-compounded, particularly a thermoplastic part is produced in accordance with the methods as defined in claims 1 to 6. In these methods, sublimate material can be incorporated into the surface area of the plastic part by the amount of decreasing according to its depth, and the sublimate material has a maximum amount near the surface thereof.

A layer or a film of a plastic part, made of material such as cellulose acetate, cellulose propionate, cellulose acetate butyrate, polyamides, polyolefines, styrene/acrylonitrile butadiene, polycarbonates, normal chain polyesters such as polybutylene terephthalate, aromatic polyesters, thermoplastic urethanes, polyphenylene sulfide, LC polymers, polyurethane casting resin, and epoxide resin, with a thick wall is preferable. A thermoplastic product made of a blend with copolymers can also

THIS PAGE BLANK (USPTO)

be used.

EXAMPLES

Experimental apparatus

An experimental apparatus comprises two parts. The first apparatus is used to heat the surface of a plastic sample for a maximum period of three minutes using a very slow flow of temperature-controlled hot air. The surface of the plastic sample is positioned 3 mm apart from the exit of a channel of hot air. Next, the heat surface of the sample is placed above an open aperture capable of being heated, which comprises a saturated gaseous phase obtained by scalding sublimate material and has a chamber controlled in temperature. The aperture should always be closed by either a blank sample or a sample acted thereon by the gaseous phase. The time period of exposing the sample to the gaseous phase should be in the range of 10 to 100 seconds.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(page 5)

(k) a method of preparing a colored surface layer comprising a sublimable dyestuff and resin with a uniform composition on the surface of the molded resin article;

(l) a method of preparing a colored surface layer containing the sublimable dyestuff and containing no volatile impurity on the surface of the molded resin article;

(m) a method of efficiently preparing a colored surface layer comprising the sublimable dyestuff and resin with a uniform composition on the surface of the molded resin article;

(n) a method of preparing a colored surface layer containing the sublimable dyestuff on the surface of the molded resin article without deteriorating the surface smoothness of the molded resin article;

(o) a method of preparing a colored surface layer containing the sublimable dyestuff on the surface of the molded resin article without deteriorating the surface structure when the surface of the molded resin article is subjected to the fine processing;

(p) a method of preparing a colored surface layer containing a broad range of types of sublimable dyestuffs on the surface of the molded resin article;

(q) a method of preparing a colored surface layer containing a sublimable dyestuff uniform in film thickness and/or composition on the surface of the molded resin article without any complicated mechanical control;

(r) a method of preparing a colored surface layer containing a sublimable dyestuff having a uniform film thickness and/or composition on the surface of the molded resin article irrespective of the area size of the surface layer;

(s) an apparatus for forming the colored surface layer having the aforementioned characteristics (k) to (r) on the surface of the molded resin article;

(t) a molded resin article with the colored surface layer

THIS PAGE BLANK (USPTO)

having the aforementioned characteristics (k) to (r); and

(u) a molded resin article in which the surface layer is modified to impart functional characteristics to the surface layer.

In order to achieve the aforementioned object, a modification method of the surface layer of a molded resin article of the present invention according to claim 1 is characterized by:

placing, in a closed space, an organic compound having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be coated, and the molded resin article, separately placing the organic compound and the molded resin article, such that they do not contact each other at their solid state; bringing entire closed space to a state having a particular temperature and pressure corresponding to the saturated sublimation pressure state of the organic compound;

uniformly depositing a vapor of the organic compound on the surface of the molded resin article; and

allowing the deposited organic compound to penetrate/disperse from the surface of the molded resin article into its inside.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(page 13)

Furthermore, in order to achieve the object, a coloring method of the surface layer of a molded resin article of the present invention according to claim 15 is characterized by:

in the modification method of the resin surface layer according to claim 13,

using a dyestuff having the sublimation properties and the affinity for the resin of the molded resin article to be coated as the organic compound to modify and simultaneously color the surface layer of the molded resin article.

Additionally, in order to achieve the object, a modification apparatus for the surface layer of a molded resin article of the present invention according to claim 17 is characterized by comprising:

a tightly closable container for placing an organic compound having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be coated, and the molded resin article in a saturated sublimation pressure state of the organic compound;

an exhaust system for adjusting a pressure in the tightly closable container; and

heating means for allowing the organic compound to penetrate/disperse into the molded resin article, after the organic compound sublimates and a vapor of the organic compound is deposited on the surface of the molded resin article, and disposing:

a sublimation source substrate on which the organic compound is held in at least one manner selected from the group consisting of the following five manners (A) to (E) so that the organic compound can be deposited on the surface of the molded resin article:

(A) The organic compound is singly applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into a film on the surface;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(B) the organic compound and a binder resin are applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into the film on the surface;

(C) a porous particle impregnated with the organic compound is applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into the film on the surface;

(D) the porous particle impregnated with the organic compound and a binder resin are applied onto the surface of the sublimation source substrate, or formed into the film on the surface; and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(page 14)

(E) a hole in the surface of a porous sublimation source substrate is impregnated with the organic compound.

Furthermore, in order to achieve the object, a modification apparatus for the surface layer of a molded resin article of the present invention according to claim 18 is characterized by disposing:

a tightly closable first vacuum container for placing an organic compound having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be coated in a saturated sublimation pressure state;

a tightly closable second vacuum container for placing the molded resin article in the saturated sublimation pressure state of the organic compound;

a connection pipe for connecting the first vacuum container to the second vacuum container;

an opening/closing mechanism of the connection pipe;

an exhaust system for independently adjusting the pressure in the first vacuum container;

an exhaust system for independently adjusting a pressure in the second vacuum container; and

heating means for allowing the organic compound to penetrate/disperse into the molded resin article, after the organic compound sublimates and a vapor of the organic compound is deposited on the surface of the molded resin article.

Additionally, in order to achieve the object, a modification apparatus for the surface layer of a molded resin article of the present invention according to claim 19 is characterized by disposing:

in the modification apparatus of the resin surface layer according to any one of claims 17 and 18,

a stirring mechanism for stirring the molded resin article

THIS PAGE BLANK (USPTO)

of a powder form.

Moreover, in order to achieve the object, a modification apparatus for the surface layer of a molded resin article of the present invention according to claim 20 is characterized by disposing:

in the modification apparatus of the resin surface layer according to any one of claims 16, 17 and 18,

a wind-up mechanism for winding up the molded resin article of a form selected from a textile form, a fiber form and a film form around a reception side reel from a supply side reel under reduced pressure.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(page 15)

Furthermore, in order to achieve the object, a coloring apparatus of the surface layer of a molded resin article of the present invention according to claim 22 is characterized by comprising:

a tightly closable container for placing a dyestuff having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be colored, and the molded resin article in a saturated sublimation pressure state of the dyestuff;

an exhaust system for adjusting a pressure in the tightly closable container; and

heating means for allowing the dyestuff to penetrate/disperse into the molded resin article, after the dyestuff sublimates and a vapor of the dyestuff is deposited on the surface of the molded resin article, and disposing;

a sublimation source substrate on which the dyestuff is held in at least one manner selected from the group consisting of the aforementioned five manners (A) to (E) so that the dyestuff can be deposited on the surface of the molded resin article.

Moreover, in order to achieve the object, a coloring apparatus of the surface layer of a molded resin article of the present invention according to claim 23 is characterized by disposing:

a tightly closable first vacuum container for placing a dyestuff having sublimation properties and an affinity for a resin of a molded resin article to be colored in a saturated sublimation pressure state;

a tightly closable second vacuum container for placing the molded resin article in the saturated sublimation pressure state of the dyestuff;

a connection pipe for connecting the first vacuum container to the second vacuum container;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

an opening/closing mechanism of the connection pipe;
an exhaust system for independently adjusting the pressure
in the first vacuum container;

an exhaust system for independently adjusting a pressure
in the second vacuum container; and

heating means for allowing the dyestuff to
penetrate/disperse into the molded resin article, after the
dyestuff sublimes and a vapor of the dyestuff is deposited on the
surface of the molded resin article.

Furthermore, in order to achieve the object, a coloring
apparatus of the surface layer of a molded resin article of the
present invention according to claim 24 is characterized by
disposing:

in the coloring apparatus of the resin surface layer
according to any one of claims 22 and 23,

a stirring mechanism for stirring the molded resin article
of a powder form.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(page 16)

Furthermore, in order to achieve the object, a coloring apparatus of the surface layer of a molded resin article of the present invention according to claim 24 is characterized by disposing:

in the coloring apparatus of the resin surface layer according to any one of claims 22 and 23,

a stirring mechanism for stirring the molded resin article of a powder form.

Additionally, in order to achieve the object, a coloring apparatus of the surface layer of a molded resin article of the present invention according to claim 25 is characterized by disposing:

in the coloring apparatus of the resin surface layer according to any one of claims 21, 22 and 23,

a wind-up mechanism for winding up the molded resin article of a form selected from a textile form, a fiber form and a film form around a reception side reel from a supply side reel under reduced pressure.

Moreover, in order to achieve the object, a molded resin article of the present invention according to claim 26 is characterized in that:

a surface layer is modified by the modification method of the resin surface layer according to any one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 and 12.

Furthermore, in order to achieve the object, a molded resin article of the present invention according to claim 27 is characterized in that:

a surface layer is modified by the modification method of the resin surface layer according to claim 13.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

7XP1-0032

Original (for SUBMISSION) - printed on 10.08.2001 11:34:18 AM

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form - PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared using	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	Japanese Patent Office (RO/JP)
0-7	Applicant's or agent's file reference	7XP1-0032
I	Title of invention	MODIFICATION METHOD OF SURFACE LAYER OF MOLDED RESIN ARTICLE, AND MODIFICATION APPARATUS OF SURFACE LAYER OF MOLDED RESIN ARTICLE
II	Applicant	
II-1	This person is:	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	JAPAN AS REPRESENTED BY SECRETARY OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY
II-5	Address:	3-1, Kasumigaseki 1-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8921 Japan
II-6	State of nationality	JP
II-7	State of residence	JP
II-8	Telephone No.	0298-61-2175
II-9	Facsimile No.	0298-61-2174
III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant only
III-1-2	Applicant for	all designated States except US
III-1-4	Name	DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.
III-1-5	Address:	7-6, Nihonbashi Bakuro-cho 1-chome Chuo-ku, Tokyo 103-8383 Japan
III-1-6	State of nationality	JP
III-1-7	State of residence	JP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

7XP1-0032

Original (for SUBMISSION) - printed on 10.08.2001 11:34:18 AM

III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	HIRAGA, Takashi
III-2-5	Address:	c/o OSAKA NATIONAL RESEARCH INSTITUTE OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY 8-31, Midorigaoka 1-chome Ikeda-shi, Osaka 563-8577 Japan
III-2-6	State of nationality	JP
III-2-7	State of residence	JP
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is:	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	MORIYA, Tetsuo
III-3-5	Address:	c/o OSAKA LIFE-ELECTRONICS RESEARCH CENTER OF ELECTROTECHNICAL LABORATORY OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY 11-46, Nakoji 3-chome Amagasaki-shi, Hyogo 661-0974 Japan
III-3-6	State of nationality	JP
III-3-7	State of residence	JP
III-4	Applicant and/or inventor	
III-4-1	This person is:	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	CHEN, Qiyang
III-4-5	Address:	c/o NATIONAL INSTITUTE FOR ADVANCED INTERDISCIPLINARY RESEARCH OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY 1-4, Higashi 1-chome Tsukuba-city, Ibaraki 305-8562 Japan
III-4-6	State of nationality	CN
III-4-7	State of residence	JP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

7XP1-0032

Original (for SUBMISSION) - printed on 10.08.2001 11:34:18 AM

III-5	Applicant and/or inventor	
III-5-1	This person is:	applicant and inventor
III-5-2	Applicant for	US only
III-5-4	Name (LAST, First)	TOMINAGA, Junji
III-5-5	Address:	c/o NATIONAL INSTITUTE FOR ADVANCED INTERDISCIPLINARY RESEARCH OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY 1-4, Higashi 1-chome Tsukuba-city, Ibaraki 305-8562 Japan
III-5-6	State of nationality	JP
III-5-7	State of residence	JP
III-6	Applicant and/or inventor	
III-6-1	This person is:	applicant and inventor
III-6-2	Applicant for	US only
III-6-4	Name (LAST, First)	ATODA, Nobufumi
III-6-5	Address:	c/o NATIONAL INSTITUTE FOR ADVANCED INTERDISCIPLINARY RESEARCH OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY 1-4, Higashi 1-chome Tsukuba-city, Ibaraki 305-8562 Japan
III-6-6	State of nationality	JP
III-6-7	State of residence	JP
III-7	Applicant and/or inventor	
III-7-1	This person is:	applicant and inventor
III-7-2	Applicant for	US only
III-7-4	Name (LAST, First)	TANAKA, Norio
III-7-5	Address:	c/o DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD. 7-6, Nihonbashi Bakuro-cho 1-chome Chuo-ku, Tokyo 103-8383 Japan
III-7-6	State of nationality	JP
III-7-7	State of residence	JP
III-8	Applicant and/or inventor	
III-8-1	This person is:	applicant and inventor
III-8-2	Applicant for	US only
III-8-4	Name (LAST, First)	YANAGIMOTO, Hiromitsu
III-8-5	Address:	c/o DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD. 7-6, Nihonbashi Bakuro-cho 1-chome Chuo-ku, Tokyo 103-8383 Japan
III-8-6	State of nationality	JP
III-8-7	State of residence	JP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

7XP1-0032

Original (for SUBMISSION) - printed on 10.08.2001 11:34:18 AM

III-9	Applicant and/or inventor	
III-9-1	This person is:	applicant and inventor
III-9-2	Applicant for	US only
III-9-4	Name (LAST, First)	UENO, Ichiro
III-9-5	Address:	c/o VICTOR COMPANY OF JAPAN, LTD. 12, Moriya-cho 3-chome, Kanagawa-ku Yokohama-shi, Kanagawa 221-8528 Japan
III-9-6	State of nationality	JP
III-9-7	State of residence	JP
III-10	Applicant and/or inventor	
III-10-1	This person is:	applicant and inventor
III-10-2	Applicant for	US only
III-10-4	Name (LAST, First)	TSUJITA, Koji
III-10-5	Address:	c/o VICTOR COMPANY OF JAPAN, LTD. 12, Moriya-cho 3-chome, Kanagawa-ku Yokohama-shi, Kanagawa 221-8528 Japan
III-10-6	State of nationality	JP
III-10-7	State of residence	JP
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence	
	The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	YOSHIDA, Kenji
IV-1-2	Address:	34-12, Kichijoji-honcho 1-chome Musashino-shi, Tokyo 180-0004 Japan
IV-1-3	Telephone No.	0422-21-2340
IV-1-4	Facsimile No.	0422-21-2533
IV-2	Additional agent(s)	
		additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	KANAYAMA, Toshihiko; ISHIDA, Jun
V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT (except TR)
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	US

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

7XP1-0032

Original (for SUBMISSION) - printed on 10.08.2001 11:24:50 AM

V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	31 March 1999 (31.03.1999)
VI-1-2	Number	11-091038
VI-1-3	Country	JP
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1
VII-1	International Searching Authority Chosen	Japanese Patent Office (JPO) (ISA/JP)
VIII	Check list	number of sheets electronic file(s) attached
VIII-1	Request	8 -
VIII-2	Description	57 -
VIII-3	Claims	16 -
VIII-4	Abstract	1 -
VIII-5	Drawings	12 -
VIII-7	TOTAL	94
	Accompanying items	paper document(s) attached electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓ -
VIII-16	PCT-EASY diskette	- diskette
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	5
VIII-19	Language of filing of the international application	Japanese
IX	Signature of applicant or agent	
IX-1	Name (LAST, First)	
IX-2	Capacity	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
-------------	--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

7XP1-0032

Original (for **SUBMISSION**) - printed on 10.08.2001 11:34:18 AM

10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/JP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
-------------	---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08J7/06, 7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J7/00-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
X	EP, 204950, A (BAYER AG), 05 May, 1986 (05.05.86), Claims; page 3, left column, lines 33 to 43; page 3, right column, lines 6-15, 27-43	1, 14, 26, 28, 34, 35, 40-42
Y	& DE, 3517274, A & JP, 61-264030, A & NO, 8601711, A & ES, 8705002, A	16, 21
Y	JP, 9-71672, A (Fuji Electric Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims, Figs. 1, 3 (Family: none)	16, 21
A	JP, 47-13678, A (Solvey and Company), 17 July, 1972 (17.07.72), Claims (Family: none)	1-45
A	JP, 52-13565, A (Ozalid Group Holdings Ltd.), 01 February, 1977 (01.02.77), Claims & DE, 2632418, A & FR, 2318193, A	1-45

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 April, 2000 (28.04.00)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile N .

Telephone N .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

14 November 2000 (14.11.00)

International application No.

PCT/JP00/02098

Applicant's or agent's file reference

7XP1-0032

International filing date (day/month/year)

31 March 2000 (31.03.00)

Priority date (day/month/year)

31 March 1999 (31.03.99)

Applicant

HIRAGA, Takashi et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 October 2000 (27.10.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Capucines
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Kiwa Mpay

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A method of modifying and/or coloring a surface layer of a molded resin by evenly infiltrating and dispersing into the layer an organic compound which has affinity for the resin and is sublimable. The method comprises introducing into a closable vessel a molded resin and an organic compound which has affinity for the resin and is sublimable and regulating the pressure and temperature inside the vessel to keep the system at a saturated sublimation pressure for the organic compound and thereby enable the vapor of the organic compound to evenly deposit on the surface of the molded resin and infiltrate and disperse into an inner part. A function can be imparted by the modification of a resin surface layer.

樹脂成形物の表面へ前記樹脂と親和性があり、かつ昇華性の有機化合物を均一に浸透・分散させ、樹脂表面層の改質および／または着色を行う。樹脂成形物、および、前記樹脂と親和性があり、かつ昇華性の有機化合物とを密閉式容器に入れ、内部の圧力および温度を調節して前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くことによって、前記有機化合物蒸気が前記樹脂成形物表面に均一に付着し、更に、内部に浸透・分散していくようにし、樹脂表面層の改質および／または着色を行うことができる。また、樹脂表面層の改質により機能性を付与することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

樹脂成形物表面層の改質方法および樹脂成形物表面層の改質装置

技術分野

この発明は、樹脂成形物表面層の改質方法およびそのための装置および表面層が改質された樹脂成形物、および樹脂成形物表面層の着色方法およびそのための装置および表面層が着色された樹脂成形物、および表面層の改質により機能性を付与された樹脂成形物に関するものである。

背景技術

[樹脂表面層の改質方法]

樹脂成形物の改質方法としては、例えば、X線やガンマ線などの電磁波を照射する方法が知られている。しかしながら、樹脂成形物の表面からある深さにわたる「表面層」のみを改質し、樹脂成形物の内部については改質しない改質方法はごく限られているだけでなく、多くの制約を伴っている。

例えば、樹脂表面に金属や有機化合物のイオンビームを打ち込む方法が知られている。しかしながら、このイオンビームを打ち込む方法は、大面積の樹脂フィルム全体を均一に処理することが難しい、複雑な形状の樹脂成形物の表面全体を均一に処理することが難しい、イオンビームとして使用できる有機化合物が制限される、などの制約を受ける。

また、例えば、樹脂表面に高パワー密度のレーザーパルスを短時間照射して表面を改質する方法（レーザーアブレーション法）が知られている。しかしながら、レーザーアブレーション法は、大面積の樹脂フィルム全体を均一に処理することが難しい、複雑な形状の樹脂成形物の表面全体を均一に処理することが難しい、などの制約を受ける。

更に、例えば、樹脂表面を大気圧下、プラズマ処理して表面を酸化・改質する方法が知られているが、酸化し難い表面には適用できない、効果が長続きしない、などの制約を受ける。

樹脂表面層を改質するための処理剤が液体の場合は、樹脂成形物の表面に塗工することができる。一方、固体の場合は、適当な溶媒を用い溶液として塗工することや、溶液中に樹脂成形物を浸ける方法を取ることができる。しかしながら、このような湿式の方法は、樹脂表面の平滑性や微細構造が失われやすく、更に樹脂表面に過剰の処理剤が残らないようにするためには洗浄が必要であり、洗浄の際に表面処理の効果が損なわれるおそれがある。また、溶剤を用いる場合には、樹脂表面が溶剤で膨潤するおそれがある、などの制約を受ける。

また、樹脂表面層を改質するための処理剤を、樹脂全体に混合・混練して成形する方法も広く用いられている。しかしながら、この方法では、本来ならば表面層にのみ必要な処理剤を樹脂全体に混合する必要があり、その結果、樹脂全体に混合した処理剤が樹脂の物性に悪影響を及ぼす場合がある。一方、樹脂全体に混合した処理剤が、樹脂の物性に悪影響を与えないようにするためには、処理剤を必要充分量で添加できず、樹脂全体に混合する処理剤の種類が制約される、などの問題がある。

〔樹脂成形物表面の着色方法〕

樹脂成形物の着色方法としては、例えば、樹脂中に染料または顔料を混練した後、（１）射出成形して着色された樹脂成形物を得る方法、（２）延伸して着色されたフィルム状のものを得る方法、（３）紡糸して繊維状のものを得る方法などが広く用いられている。

一方、樹脂成形物の内部の組成を変えずに、表面のみを着色する方法としては、各種の塗工法や印刷法が広く用いられている。

樹脂表面層に浸透する性質の色素のみを、塗工法や印刷法で樹脂成形物表面に付着させ、浸透させるような特殊な方法の場合を除き、通常の塗工法や印刷法の場合、バインダー樹脂と染料または顔料の混合物からなる層が樹脂表面に形成される。厳密に言うと、このような着色方法は「表面そのものの着色」ではなく、「着色された膜を表面に追加し、付着させること」である。従って、樹脂表面に微細加工がなされている場合、追加された膜によって微細加工が埋没してしまう、という問題がある。また、塗工法を用いる場合、樹脂成形物表面の平滑性などが、

塗工溶剤による溶解や膨潤によって損なわれるおそれがある。そこで、樹脂表面層の溶解や膨潤を避けようとする、適当な塗工溶剤が見つからず、塗工法の適用が困難になる場合がある。例えば、ポリ（メタクリル酸メチル）からなる樹脂成形物の表面に、色素とポリ（メタクリル酸メチル）からなる膜を溶剤を用いた塗工法で作製しようとする、ポリ（メタクリル酸メチル）を溶解する溶剤は必ず、ポリ（メタクリル酸メチル）からなる樹脂成形物の表面を浸食してしまい、平滑な塗工面を得ることは容易でない。

樹脂表面に昇華性の色素を含有する塗工膜または印刷膜を付着させて着色しようとする場合、更に、次のような問題がある。

（i）昇華性色素と樹脂からなる組成物を塗工ないし印刷する場合、工程の途中で昇華性色素が昇華してしまうことがある。このため、組成を一定にするための制御および組成を均一化するための制御が容易でない。

（ii）昇華性色素のみを残留させて、その他の揮発性不純物を除去することは極めて困難である。従って、昇華性色素以外の揮発性不純物を含まない塗工膜・印刷膜を作製することが容易でない。

樹脂表面に塗工膜や印刷膜を形成する方法の他に、昇華性色素の蒸着膜を形成し、樹脂成形物の着色を行うこともできる。通常の蒸着法では、蒸着源の温度を被成膜基板の温度よりも高くして、蒸着源から飛来した有機化合物蒸気をより低温の被成膜基板表面に堆積させる。このような非平衡条件下の成膜方法において、膜厚制御はもっぱら機械的手段によって行われる。すなわち、蒸着源から被成膜基板に至る空間に、マスクまたはスリットを設置し、有機化合物蒸気の濃度を空間的に制御し、また、被成膜基板を回転させるなどを行い、蒸着膜の膜厚の均一化を図っている。しかしながら、有機化合物（色素）の蒸気圧が高くて昇華しやすい場合、このような機械的手段だけで蒸着膜の膜厚を均一にすることは容易でない。

昇華を用いた画像印刷方法として、昇華転写法が知られている。すなわち、昇華転写リボンまたはシートの表面に成膜された昇華性色素を、加熱ヘッドで加熱して昇華させ、近傍に置かれた紙表面の転写層（熱可塑性樹脂からなる薄膜）へ堆積・浸透させる方法である。原理的には蒸着法と同等であり、画像の濃淡は加

熱ヘッドにおける加熱面積および加熱量によって制御される。従って、「点描画」の原理で、微細な階調のある画像を印刷する用途には適しているが、大面積について均一な濃度で樹脂表面の着色を行うには不適當である。また、複雑な表面形状の樹脂成形物の着色にも向かない。

発明の開示

この発明は以上のような課題を解決し、

(a) 昇華性有機化合物と樹脂とからなり、これらの組成が均一な、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(b) 昇華性有機化合物を含有し、かつ、揮発性の不純物を含まない、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(c) 昇華性有機化合物と樹脂とからなり、これらの組成が均一な、改質された表面層を樹脂成形物の表面に効率よく作製する方法、

(d) 樹脂成形物の表面平滑性を損なわずに、昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(e) 樹脂成形物の表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(f) 広範な種類の昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(g) 複雑な機械的制御なしに、膜厚および／または組成が均一な昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(h) 表面層の面積の大小に関わらず、均一な膜厚および／または組成を有する昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(i) 上記(a)～(h)の特徴を有する改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製するための装置、

(j) 上記(a)～(h)の特徴を有する改質された表面層を持つ樹脂成形物、

(k) 昇華性色素と樹脂とからなり、これらの組成が均一な、着色された表面層

を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(l) 昇華性色素を含有し、かつ、揮発性の不純物を含まない、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(m) 昇華性色素と樹脂とからなり、これらの組成が均一な、着色された表面層を樹脂成形物の表面に効率よく作製する方法、

(n) 樹脂成形物の表面平滑性を損なわずに、昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(o) 樹脂成形物の表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(p) 広範な種類の昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(q) 複雑な機械的制御なしに、膜厚および／または組成が均一な昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(r) 表面層の面積の大小に関わらず、均一な膜厚および／または組成を有する昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製する方法、

(s) 上記(k)～(r)の特徴を有する着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製するための装置、

(t) 上記(k)～(r)の特徴を有する着色された表面層を持つ樹脂成形物、

(u) 表面層が改質されたことによって、表面層が機能性を付与された樹脂成形物、

を提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、本願の請求の範囲1記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物と、前記樹脂成形物とを、閉じた空間内に載置し、

前記閉じた空間内を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とする。

ここで、飽和昇華圧とは、飽和蒸気圧とも呼ばれ、熱力学系のある一定の温度における蒸気圧であって、物質の固相の表面で、物質の蒸気圧が平衡状態にあることを言う。飽和蒸気圧は、物質の量に依存せず、温度のみに依存し、温度の上昇とともに単調に増加する。その変化の様子は、以下に示すクラウジスークラペイロン (Clausis-Clapeyron) の式で示される。

$$d p / d T = Q / T \Delta V \quad \cdots (1)$$

ここで、 Q は単位質量の物質（固体）が気体（蒸気）になるときに吸収する熱量（昇華熱；この熱量吸収によって物質の温度は上昇しない）を、 ΔV は固体から気体への相変化における単位質量当たりの体積の差を、 p は飽和蒸気圧を、 T は温度を表す。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲2記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を閉じた第1の空間に載置し、

一方、前記樹脂成形物を閉じた第2の空間内に載置し、

閉じた第2の空間内の温度を、閉じた第1の空間内の温度と同一または閉じた第1の空間内の温度よりも高く制御し、

閉じた第1の空間内の圧力を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、

閉じた第2の空間内の圧力を、閉じた第1の空間内の圧力と同一または閉じた第1の空間内の圧力よりも低く制御し、

次いで、閉じた第1の空間と閉じた第2の空間とを連結させて、閉じた第1の空間と閉じた第2の空間とを合わせた閉じた第3の空間を形成し、更に、閉じた第3の空間内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御し、

連結前の閉じた第 1 の空間内に充満した前記有機化合物の蒸気が連結前の閉じた第 2 の空間内に拡散するようにし、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲 1 に記載の樹脂成形物表面層の改質方法において、

前記有機化合物は、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、以下の (A) ～ (E) の 5 つの態様からなる群の中から選択される少なくとも 1 つの態様で、昇華源基板に付着または含有されていることを特徴とする。

(A) 前記有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(B) 前記有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(C) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(D) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(E) 多孔性の昇華源基板表面の孔に前記有機化合物が含浸されたもの。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 4 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲 3 に記載の樹脂表面層の改質方法において、

上記 (A) ～ (E) のいずれかの態様でその表面に前記有機化合物を付着または含有する前記昇華源基板の表面を、前記樹脂成形物表面の近傍に配置することを特徴とする。

ここで、「近傍」とは前記昇華源基板の表面と前記樹脂成形物表面とが接触しない限りにおいて、できる限り接近させることを意味する。例えば、前記昇華源

基板および前記樹脂成形物表面ともに表面の凹凸が $1\mu\text{m}$ 未満の平滑平面であったとすれば、平面間の距離をマイクロメートルオーダーで接近させることが至適である。ただし、表面層改質・着色処理時の操作の容易性を考慮すると、これを下限として、数ミリメートルないし10ミリメートル程度まで接近させることが好ましい。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲5記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲1に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記樹脂成形物および前記有機化合物を真空容器に入れ、

前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、

所定時間加熱後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲6記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲3に記載の樹脂表面層の改質方法において

前記請求の範囲3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、

所定時間加熱後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 7 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲 4 に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記請求の範囲 3 に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、

所定時間加熱後、徐冷することを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 8 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲 1 に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記樹脂成形物および前記有機化合物を真空容器に入れ、

前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、

上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 9 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲 3 に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記請求の範囲 3 に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、

上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 10 に記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲 4 に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記請求の範囲 3 に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、

上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 11 に記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲 2 に記載の樹脂表面層の改質方法において、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、排気系への配管および前記有機化合物導入部および第 2 の真空容器への接続配管を設けた第 1 の真空容器に入れ、前記有機化合物導入部および第 2 の真空容器への接続配管を閉じてから前記排気系より第 1 の真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度にお

ける前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、第 1 の真空容器内の温度を前記温度まで加熱し、

一方、前記樹脂成形物を、排気系への配管および前記樹脂成形物導入部および第 1 の真空容器への接続配管を設けた第 2 の真空容器内に入れ、記樹脂成形物導入部および第 1 の真空容器への接続配管を閉じ、

第 2 の真空容器内の温度を、第 1 の真空容器内の温度と同一または第 1 の真空容器内の温度よりも高く制御し、

第 1 の真空容器内の圧力を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、

第 2 の真空容器内の圧力を、第 1 の真空容器内の圧力と同一または第 1 の真空容器内の圧力よりも低く制御し、

次いで、第 1 の真空容器と第 2 の真空容器とを相互の接続配管を通じて連結させて、第 1 の真空容器内の閉じた第 1 の空間と第 2 の真空容器内の閉じた第 2 の空間とを合わせた閉じた第 3 の空間とし、更に、閉じた第 3 の空間内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御し、

連結前の第 1 の真空容器内に充満した前記有機化合物の蒸気が連結前の第 2 の真空容器内に拡散するようにし、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させるため所定時間加熱した後、

第 1 の真空容器と第 2 の真空容器とを相互に連結している接続配管を閉じ、

第 2 の真空容器内部に残留している前記有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散するよう第 2 の真空容器内の温度および圧力を所定時間制御し、

第 2 の真空容器内部に前記有機化合物の蒸気が過剰に存在している場合は、前記有機化合物の蒸気を排気系から第 2 の真空容器外部へ排出し、

次いで、第 2 の真空容器内の前記樹脂成形物の温度を常温へ戻すことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 1 2 記載の発明に係る樹

脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲 1 1 に記載の樹脂表面層の改質方法において、

最終段階で第 2 の真空容器内の前記樹脂成形物の温度を常温へ戻す替わりに、

ゲート弁を通じて第 2 の真空容器に隣接して設けられ、独立して圧力制御可能な第 4 の真空容器内へ、前記樹脂成形物を減圧下で移送してから前記樹脂成形物の温度を常温へ戻すことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 1 3 に記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質方法は、

請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 1 0、請求の範囲 1 1、または、請求の範囲 1 2 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させるために、

前記樹脂成形物の温度を前記樹脂のガラス転移温度以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱することを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 1 4 に記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色方法は、

請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 1 0、請求の範囲 1 1、または、請求の範囲 1 2 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記有機化合物として、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を用いることによって、前記樹脂成形物の表面層を改質すると同時に着色することを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 1 5 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色方法は、

請求の範囲 1 3 に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記有機化合物として、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を用いることによって、前記樹脂成形物の表面層を改質すると同時に着色することを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 1 6 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物と、前記樹脂成形物とを、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、

前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、

前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 1 7 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、

請求の範囲 1 6 に記載の樹脂成形物表面層の改質装置であって、

更に、前記有機化合物が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、以下の (A) ～ (E) の 5 つの態様からなる群の中から選択される少なくとも 1 つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする。

(A) 前記有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(B) 前記有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(C) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(D) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源

WO 00/58391

基板の表面に塗工または成膜されている、

(E) 多孔性の昇華源基板表面の孔に前記有機化合物が含浸されたもの。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 18 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第 1 の真空容器と、

前記樹脂成形物を、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第 2 の真空容器と、

第 1 の真空容器と第 2 の真空容器とを相互に連結させる接続配管と、

前記接続配管の開閉機構と、

第 1 の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

第 2 の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 19 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、

請求の範囲 16、請求の範囲 17、または、請求の範囲 18 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質装置であって、

粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための攪拌機構を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 20 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の改質装置は、

請求の範囲 16、請求の範囲 17、または、請求の範囲 18 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質装置であって、

繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を、減圧状態で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための巻取り

機構を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 1 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、

昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素と、前記樹脂成形物とを、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、

前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、

前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 2 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、

請求の範囲 2 1 に記載の樹脂成形物表面層の着色装置であって、

更に、前記色素が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、上記（A）～（E）の 5 つの態様からなる群の中から選択される少なくとも 1 つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 3 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、

昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第 1 の真空容器と、

前記樹脂成形物を、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第 2 の真空容器と、

第 1 の真空容器と第 2 の真空容器とを相互に連結させる接続配管と、

前記接続配管の開閉機構と、

第 1 の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

第 2 の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記

色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 4 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、

請求の範囲 2 1、請求の範囲 2 2、または、請求の範囲 2 3 のいずれかに記載の樹脂表面層の着色装置であって、

粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための攪拌機構を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 5 記載の発明に係る樹脂成形物表面層の着色装置は、

請求の範囲 2 1、請求の範囲 2 2、または、請求の範囲 2 3 に記載の樹脂表面層の着色装置であって、

繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を減圧状態で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための巻取り機構を設けたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 6 記載の発明に係る樹脂成形物は、

請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 1 0、請求の範囲 1 1、または、請求の範囲 1 2 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 7 記載の発明に係る樹脂成形物は、

請求の範囲 1 3 に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 8 記載の発明に係る樹脂成形物は、

請求の範囲 1 4 に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 2 9 記載の発明に係る樹脂成形物は、

請求の範囲 1 5 に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 0 記載の発明に係るプラスチックレンズは、

請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 1 0、請求の範囲 1 1、または、請求の範囲 1 2 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 1 記載の発明に係るプラスチックレンズは、

請求の範囲 1 4 に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 2 記載の発明に係る樹脂コートレンズは、

請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 1 0、請求の範囲 1 1、または、請求の範囲 1 2 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、樹脂表面層が改質されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 3 記載の発明に係る樹脂コートレンズは、

請求の範囲 1 4 に記載の樹脂表面層の着色方法によって、樹脂表面層が着色されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 4 記載の発明に係るプラスチックフィルムは、

請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 10、請求の範囲 11、または、請求の範囲 12 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 5 記載の発明に係るプラスチックフィルムは、

請求の範囲 1 4 に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 6 記載の発明に係る繊維は、

請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 10、請求の範囲 11、または、請求の範囲 12 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 7 記載の発明に係る繊維は、

請求の範囲 1 4 に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 8 記載の発明に係るプラスチック光ファイバーは、

請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 10、請求の範囲 11、または、請求の範囲 12 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 3 9 記載の発明に係るプラスチック光ファイバーは、

請求の範囲 14 に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 4 0 記載の発明に係る樹脂成形物は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する蛍光色素を用い、請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 10、請求の範囲 11、または、請求の範囲 12 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層に蛍光発光機能を付与させたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 4 1 記載の発明に係る樹脂成形物は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有するフォトクロミック色素を用い、請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 10、請求の範囲 11、または、請求の範囲 12 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層にフォトクロミック機能を付与させたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 4 2 記載の発明に係る樹脂成形物は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機金属化合物を用い、請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 10、請求の範囲 11、または、請求の範囲 12 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層に X 線および／または電子線および／または放射線吸収機能を付与させたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 4 3 記載の発明に係る樹脂成形物は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する抗菌防カビ剤を用い、請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 10、請求の範囲 11、または、請求の範囲 12 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層に抗菌防カビ機能を付与させたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 4 4 記載の発明に係る樹脂成形物は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する薬理活性有機化合物を用い、請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 10、請求の範囲 11、または、請求の範囲 12 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層に薬理活性機能を付与させたことを特徴とする。

上記目的を達成するために、また、本願の請求の範囲 4 5 記載の発明に係る樹脂

脂成形物は、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有し、動植物に対し生理活性を示す有機化合物を用い、請求の範囲 1、請求の範囲 2、請求の範囲 3、請求の範囲 4、請求の範囲 5、請求の範囲 6、請求の範囲 7、請求の範囲 8、請求の範囲 9、請求の範囲 10、請求の範囲 11、または、請求の範囲 12 のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層に農薬としての機能を付与させたことを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 の樹脂表面層改質・着色方法の 1 段階における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

図 2 は、実施例 1 の樹脂表面層改質・着色方法の 1 段階における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。図 2 (A) は、ガラス管の端部を真空排気装置に接続して室温下において管内を減圧にする装置の概略構成を示す断面図である。図 2 (B) は、ガラス管の接続端に近い部分を熔融封管して密閉されたガラス管を示す図である。

図 3 は、実施例 1 の樹脂表面層改質・着色方法の 1 段階における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

図 4 は、実施例 2 の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

図 5 は、実施例 5 の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

図 6 は、実施例 6 の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

図 7 は、実施例 7 の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

図 8 は、実施例 8 の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

図 9 は、実施例 9 の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色

装置の概略構成を示す断面図である。

図10は、実施例1で得られた樹脂ペレットの断面を光学顕微鏡で拡大して観察した状況を示す図である。図中のスケールの1目盛は10 μ mである。

図11は、実施例2で作製したフォトクロミック樹脂薄膜へ紫外線を照射したときのスペクトル変化を示す図である。

図12は、実施例12の樹脂表面層改質・着色方法における樹脂表面層改質・着色装置の概略構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施の形態について、詳説する。

〔樹脂表面層の改質〕

本発明において樹脂成形物表面層の改質とは、樹脂成形物の表面から所定の深さまでの表面層部分の物性、例えば、密度、硬度、衝撃強度、弾性率、音速、誘電率、透磁率、電気伝導度、表面抵抗、体積抵抗、光導電性、静電気帯電順位、帯電性、光透過率、光反射率、偏光性、屈折率、2次光非線形感受率、3次光非線形感受率、非線形屈折率、親水性、水との接触角、疎水性、親油性、ガス透過率、吸水率、などを樹脂単独の場合とは変えることを言う。また、樹脂成形物表面層を改質することによって、樹脂単独の場合に比べ、酸化分解反応、熱分解反応、紫外線および／または可視光線による光分解反応などが抑制される場合を含める。また、樹脂成形物表面層を改質することによって、樹脂単独の場合に比べ、蛍光、燐光、フォトクロミック、フォトリフラクティブ効果、などの機能を樹脂成形物表面層に付与する場合を含める。更に、樹脂成形物表面層を改質することによって、抗菌作用、防カビ作用などの生理活性機能および／または薬理活性機能を樹脂成形物表面層に付与する場合を含める。

ここで、改質される表面層の厚さ、すなわち、表面からの深さは、原子または分子1個のレベルを下限として、樹脂成形物全体が改質される場合を上限とする。

〔樹脂表面層の着色〕

樹脂成形物表面層が改質されたことによって、表面層の光透過率および／または光反射率および／または屈折率が変わると、改質前とは外見上の色が変わる。すなわち、樹脂表面層の着色は、表面改質の１種であると思なすことができる。樹脂表面層の物性を変えるために用いた昇華性有機化合物が有色であれば、樹脂表面層の色は、樹脂本来の色に有色有機化合物を加えた色となる。

本発明では、樹脂成形物の外見上の色を変えることを目的として樹脂表面層を改質することを「着色」と呼ぶものとする。

〔樹脂成形物〕

本発明の樹脂成形物表面層の改質・着色方法は、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とするものである。

ここで、樹脂成形物は、任意の形態であってよい。具体的には、樹脂素材をブロック状、球状、半球状、ペレット状、円柱状、パイプ状、チューブ状、直方体、立方体、プリズム状、円錐、三角錐、四角錐、レンズ状、平板状、シート状、フィルム状、薄膜状、ガラス等の基板上に設けられた薄膜状、ファイバー状、繊維、プラスチック光ファイバーなどの形態に成形したもの、または射出成形法などの成形方法によって任意の形状を付与されたプラスチック成形物、などを用いることができる。繊維状の樹脂成形物は、更に加工されて、紡糸された糸状、織物状、不織布状などの形態を取っていても良い。

また、樹脂成形物の大きさについて特に制限はない。すなわち、粒子の外寸が数百マイクロメートルから数ナノメートルの樹脂の粉末および／または微粉末であってもよい。

また、２種類以上の樹脂を組み合わせて成形したものであってもよい。例えば、昇華性有機化合物と親和性のある樹脂を表面第１層にして、この第１層の下に他の２種類以上の樹脂を積層構造にしたシート状の構造の樹脂成形物を用いることができる。更に、樹脂以外の材質からなる構造体の表面を昇華性有機化合物と親

和性のある樹脂の膜で覆ったものであってもよい。例えば、ガラスレンズまたはプラスチックレンズの表面に昇華性有機化合物と親和性のある樹脂の薄膜をコートしたものを用いることもできる。

〔樹脂〕

本発明において「樹脂」とは、有機化合物の重合体、有機高分子化合物、プラスチック、ポリマー、オリゴマーを含む。熱可塑性であっても、熱硬化性であってもよい。その具体例としては、ケトン樹脂、ノルボルネン樹脂、ポリスチレン、ポリ(α -メチルスチレン)、ポリインデン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリビニルピリジン、ポリアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルベンジルエーテル、ポリビニルメチルケトン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アミド、ポリメタクリロニトリル、ポリアセトアルデヒド、ポリクロラール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート類(ビスフェノール類+炭酸)、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ(ジエチレングリコール・ビスアリルカーボネート)類、6-ナイロン、6,6-ナイロン、12-ナイロン、6,12-ナイロン、ポリアスパラギン酸エチル、ポリグルタミン酸エチル、ポリリジン、ポリプロリン、ポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロ

キシプロピルセルロース、アセチルセルロース、セルローストリアセテート、セルローストリブチレート、アルキド樹脂（無水フタル酸＋グリセリン）、脂肪酸変性アルキド樹脂（脂肪酸＋無水フタル酸＋グリセリン）、不飽和ポリエステル樹脂（無水マレイン酸＋無水フタル酸＋プロピレングリコール）、エポキシ樹脂（ビスフェノール類＋エピクロロヒドリン）、エポキシ樹脂（クレゾールノボラック＋エピクロロヒドリン）、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、フラン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂などの樹脂、ポリ（フェニルメチルシラン）などの有機ポリシラン、有機ポリゲルマンおよびこれらの共重合・共重縮合体が挙げられる。コポリマーとしては、アクリロニトリル＋スチレン（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリル＋アクリレート＋スチレン（ＡＡＳ樹脂）、アクリロニトリル＋エチレン＋スチレン（ＡＥＳ樹脂）、アクリロニトリル＋ブタジエン＋スチレン（ＡＢＳ樹脂）、アクリロニトリル＋塩素化ポリエチレン＋スチレン（ＡＣＳ樹脂）、メチルメタクリレート＋ブタジエン＋スチレン（ＭＢＳ樹脂）、エチレンー塩化ビニルコポリマー、エチレンー酢酸ビニルコポリマー、エチレンビニルアルコールコポリマーなどのプラスチックを挙げることができる。また、二硫化炭素、四フッ化炭素、エチルベンゼン、パーフルオロベンゼン、パーフルオロシクロヘキサンまたはトリメチルクロロシラン等、通常では重合性のない化合物をプラズマ重合して得た高分子化合物などを使用することができる。

〔昇華性有機化合物〕

昇華とは、固体が中間相である液体を経由せずに直接気体に変化する過程であり、三重点の温度以下であればすべての固体について起こる普遍的現象である。しかしながら、例えば、大分子量のアゾ化合物、ポリメチン色素などのイオン性結晶、などの有機化合物は常温以上に加熱していった場合、圧力によらず、融点を示さずに熱分解してしまう。このような物質には三重点は事実上存在せず、昇華することはない、とすることができる。このような物質と区別するため、熱分解を伴わずに昇華可能な有機化合物を「昇華性有機化合物」と呼ぶこととする。

昇華性有機化合物の具体例として、例えば、以下のような化合物群を挙げるこ

とができる。

昇華性かつ無色の有機化合物として、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、などのフェノール誘導体を用いることができる。これらの化合物は、プラスチックの酸化防止剤として知られており、これらを用いて樹脂表面層を改質することによって、表面層の酸化防止作用を強化することができる。また、樹脂成形物の色を変えずに、樹脂表面層の密度、硬度、衝撃強度、弾性率、音速、誘電率、静電気帯電順位、帯電性、屈折率などを変える目的にも用いることができる。

昇華性かつ無色ないし淡黄色の有機化合物として、サリチル酸フェニル、サリチル酸*p*-*tert*-ブチルフェニル、サリチル酸*p*-オクチルフェニル、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタアクリロキシフェニル)-2*H*-ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、などを挙げることができる。これらの化合物は、プラスチック用の紫外線吸収剤として知られており、これらを用いて樹脂表面層を改質することによって、表面層の紫外線吸収作用を強化することができる。また、樹脂成形物の色を変えずに、樹脂表面層の密度、硬度、衝撃強度、弾性率、音速、

誘電率、静電気帯電順位、帯電性、屈折率などを変える目的にも用いることができる。

2次非線形光学効果を示す単結晶を形成する有機分子化合物であって、昇華性の有機化合物として、尿素およびその誘導体、m-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、2-(N,N-ジメチルアミノ)-5-ニトロアセトアニリド、N,N'-ビス(4-ニトロフェニル)メタンジアミンなどのベンゼン誘導体、4-メトキシ-4'-ニトロビフェニルなどのビフェニル誘導体、4-メトキシ-4'-ニトロスチルベンなどのスチルベン誘導体、4-ニトロ-3-ピコリン=N-オキシドなどのピリジン誘導体、2',4,4'-トリメトキシカルコンなどのカルコン誘導体、チエニルカルコン誘導体などを挙げることができる。これらの有機化合物は、無色ないし黄色であるため、樹脂表面層本来の色を変えずに、樹脂表面層の密度、硬度、衝撃強度、弾性率、音速、誘電率、静電気帯電順位、帯電性、屈折率、3次光非線形感受率、非線形屈折率、フォトリフレクティブ効果特性、などを変えるために用いることができる。

紫外～可視光線～近赤外線波長帯域において光吸収を示し、昇華性の有機化合物(有機色素)の具体例として、アゾ色素、ポルフィリン色素、フタロシアニン色素、トリフェニルメタン系色素、ナフトキノロン色素、アントラキノロン色素、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド色素、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド色素などを挙げることができる。これらの色素を用いることで、樹脂成形物表面樹脂層の着色を行うことができる。また、これらの色素が蛍光を呈する場合、樹脂成形物の表面層に蛍光を呈する機能を付与することができる。

昇華性アゾ色素の具体例としては、例えば、アゾベンゼン、4-ジメチルアミノアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ-3'-ニトロアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ-4'-ニトロアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ-3-メチル-3'-ニトロアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ-3-メチル-4'-ニトロアゾベンゼン、4-ニトロアゾベンゼンなどを挙げることができる。

ポルフィリン色素の具体例としては、例えば、ポルフィリン、テトラフェニルポルフィリンなどを挙げることができる。

フタロシアニン色素の具体例としては、例えば、フタロシアニン、銅フタロシ

アニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニンなどを挙げるができる。

トリフェニルメタン系色素の具体例としては、例えば、クリスタルバイオレットラクトン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルアミノフルオランなどを挙げるができる。

ナフトキノン色素の具体例としては、例えば、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノン、5-アミノ-2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノン、8-フェニルアミノ-5-アミノ-2, 3-ジシアノ-1, 4-ナフトキノンなどを挙げるができる。

アントラキノン色素の具体例としては、例えば、アントラキノン、1-アミノアントラキノン、1, 4-ジヒドロキシアントラキノンなどを挙げるができる。

ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド色素の具体例としては、例えば、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ジメチル-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドなどを挙げるができる。

ペリレンテトラカルボン酸ジイミド色素の具体例としては、例えば、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ジ-tert-ブチル-3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミドなどを挙げるができる。

フォトクロミック現象を起こし、昇華性かつ結晶性の有機化合物として、6-ブロモ-1', 3'-ジヒドロ-1', 3', 3'-トリメチル-8-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)-インドール]、5-クロロ-1, 3'-ジヒドロ-1, 3, 3'-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b][1, 4]オキサジン]、5-クロロ-1, 3'-ジヒドロ-1, 3, 3'-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[9, 10-b][1, 4]オキサジン]、6, 8-ジブロモ-1', 3'-ジヒドロ-1', 3', 3'-トリメチルスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-(2H)-インドール]、1', 3'-ジヒドロ-1',

3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'- (2H)-インドール]、1', 3'-ジヒドロ-5'-メトキシ-1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'- (2H)-インドール]、1', 3'-ジヒドロ-8-メトキシ-1', 3', 3'-トリメチル-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2, 2'- (2H)-インドール]、1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b][1, 4]オキサジン]、1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]フェナンスロ[9, 10-b][1, 4]オキサジン]、1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b]ピラン]、1, 3-ジヒドロ-5'-メトキシ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ナフト[2, 1-b]ピラン]などのスピロピラン類；2, 5-ジメチル-3-フリルエチリデンコハク酸無水物、2, 5-ジメチル-3-フリルイロプロピリデンコハク酸無水物などのフルギド類；2, 3-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)マレイン酸無水物、2, 3-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)マレイミド、cis-1, 2-ジシアノー1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンなどのジアリールエテン類などを挙げることができる。これらのフォトクロミック色素を用いて樹脂表面層を改質することによって、樹脂成形物の表面層にフォトクロミック特性を付与することができる。

昇華性の有機金属化合物として、チタノセン、バナジノセン、クロモセン、マンガノセン、フェロセン、コバルトセン、ニッケロセン、ルテノセンなどのメタロセンを挙げることができる。これら昇華性の有機金属化合物を用いて樹脂表面層を改質することによって、X線や電子線の透過率特性を変えることができる。また、バナジノセン、クロモセン、マンガノセン、コバルトセン、ニッケロセン、などは磁気モーメントがあるので、これら昇華性の有機金属化合物を用いて樹脂表面層を改質することによって、磁氣的性質を変えることができる。

昇華性の有機化合物として、ジクロロフェノール類、トリクロロフェノール類、テトラクロロフェノール類、ペンタクロロフェノール類、p-クロロ-m-キシ

レノール、p-クロロ-m-クレゾール、4-クロロ-2-フェニルフェノール、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、10, 10'-オキシビスフェノキシアルシン、N-(トリクロロメチルチオ)フタルイミド、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミドなどを挙げることができる。これらの化合物は、プラスチック用の防腐・防カビ剤として知られており、これらを用いて樹脂表面層を改質することによって、樹脂表面層に抗菌防カビ機能を付与することができる。本発明の樹脂成形物表面層の改質方法を用いることによって、プラスチック全体に防腐・防カビ剤を練り混む場合に比べ、防腐・防カビ剤の使用量を必要最小限に留めることが可能になる。

同様にして、昇華性の有機化合物として、薬理活性のある有機化合物を用いて樹脂表面層を改質することによって、樹脂表面層に医薬および／または農薬としての機能を付与することができる。例えば、L-メントール（融点43℃）を用いることで鎮痛作用を、また、樟脳（融点179℃）を用いることで強心作用を、樹脂成形物、例えばプラスチックフィルム、の表面層に医薬機能を付与することができる。同様にして、例えばプラスチックシートの表面層に、例えば、除草機能、殺虫機能、害虫禁避機能、植物成長促進機能、植物成長抑制剤などの農薬機能を付与することができる。

昇華性かつ結晶性の有機化合物として、3, 4-ジメトキシベンズアルデヒド（融点40℃）、3-オキシ-2-メチル-4-ピロン（融点161℃）などを挙げることができる。これらの化合物は香料としてもちいられており、これらを用いて樹脂表面層を改質することによって、樹脂表面層に強い香りを発生する機能を付与することができる。

実施例

以下、実施例を示し、更に詳しくこの発明の方法について説明する。

〔実施例1〕

図1に示すように、一端を閉じたガラス管10（例えば、外径15mm、内径12mm、長さ200mm）内に、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹

脂と親和性を有する有機化合物 20 として *cis*-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテン(融点 121°C; 東京化成工業製)の結晶 5 mg と、樹脂成形物としてビスフェノール A ポリカーボネート(アルドリッチケミカル株式会社製)のペレット(外径約 2.5 mm、長さ 2.5 mm の円柱状)5~6 個を設置した。その後、図 2 (A) に示すように、ガラス管 10 の他端を真空排気装置 50 に接続して、室温下において管内の圧力が 10^{-5} Pa 以下になるまで排気を行った。次いで、図 2 (B) に示すように、前記ガラス管 10 の接続端に近い部分をガラス管封管用バーナー 60 にて熔融封管して、前記有機化合物および前記樹脂ペレットを両端を封じたガラス封管 11 内に密閉した。

次に、図 3 に示すように、前記ガラス封管 11 を恒温槽 70 内に設置し、前記ガラス封管 11 全体にわたって、前記昇華性有機化合物が熱分解せずに昇華する温度(上記化合物の場合、110°C)を下限とし、次の条件を満たす温度の内、最も高い温度を上限として、精密に温度制御しながら加熱した。

- (a) 前記昇華性有機化合物の熔融開始温度を越えない温度、
- (b) 前記樹脂のガラス転移温度(ポリカーボネートの場合、約 150°C)、
- (c) 前記樹脂の熱変形開始温度、
- (d) 前記樹脂の熔融開始温度、
- (e) 前記樹脂の分解開始温度を越えない温度。

なお、樹脂成形物の表面平滑性や表面における微細構造を失うことなく、本発明の樹脂表面層改質および/または着色方法を実施する場合は、前記樹脂の熱変形開始温度を越えないよう、温度制御する必要がある。

本実施例では、恒温槽 70 の内部温度を 110°C に設定し、設定温度に対して ± 0.1 °C の精度で 24 時間維持した。その後、恒温槽 70 の温度を 25°C まで 9 時間かけて徐々に低下させた。なお、ここで、例えば前記ガラス封管 11 を恒温槽外に取り出すなどして急速に冷却すると、前記昇華性有機化合物の蒸気が、冷却された前記ガラス封管 11 の内壁に触れて凝集し、結晶として析出してしまい、樹脂表面層内に昇華性有機化合物が所定量均一に浸透・分散されないおそれがある。

本実施例では、徐々に室温まで冷却し、冷却前記ガラス封管 11 を取り出し、ガラス封管 11 を切断して、表面層に前記昇華性有機化合物が浸透・分散したポリカーボネートのペレットを取り出した。このペレットをカッターで輪切りにして光学顕微鏡で観察し、図 10 に示すような断面写真を撮影した。図 10 中に挿入したスケールの 1 目盛は 10 マイクロメートルである。図 10 から明らかなようにポリカーボネートのペレットの表面から約 90 マイクロメートルの深さにわたって、表面層に前記昇華性有機化合物が浸透・分散して、表面層が改質・着色されたことが判る。

更に、得られた樹脂表面層の光吸収スペクトルの測定、光学顕微鏡観察（通常視野）、偏光顕微鏡観察、前記樹脂ペレット表面の走査型電子顕微鏡観察、および、前記樹脂ペレット断面の透過型電子顕微鏡観察によって、前記樹脂ペレットの内部に、前記昇華性有機化合物が分子分散すなわち固溶化し、表面層が改質・着色されていることが確認された。なお、得られた樹脂ペレットの表面および内部に、前記昇華性有機化合物の結晶は観察されなかった。

前記昇華性有機化合物、cis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンの浸透によって改質・着色されたポリカーボネート表面層は、紫外線をカットした可視光線および／または赤外線の照射で黄色に、紫外線の照射によって赤色に変化することが観察された。すなわち、樹脂表面層がフォトクロミック機能を付与されたことが確認された。

図 3 は本発明の樹脂表面層改質および／または着色装置の最も単純な実施形態を示すものである。すなわち、両端を封じたガラス管 11 内には、樹脂成形物（樹脂ペレット 30）と、前記樹脂成形物の樹脂と親和性がありかつ昇華性を有する有機化合物 20 とが配置されている。このガラス管 11 内で、前記有機化合物は飽和昇華圧状態に置かれる。また、恒温槽 70 は、前記有機化合物が昇華し、前記有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着し、更に前記有機化合物を前記樹脂成形物中に浸透・分散させるための加熱手段である。

〔比較例 1〕

一端を閉じたガラス管 10（例えば、外径 15 mm、内径 12 mm、長さ 20

0 mm) 内に、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物 20 として例えば、cis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンの結晶のみとを入れた以外は、実施例 1 と同様にして、ガラス封管 11 の加熱および徐冷を行った。加熱時に昇華して発生した前記昇華性有機化合物の蒸気は、徐冷の際、元の結晶の表面に戻り、ガラス管 11 のガラス壁に付着することはなかった。なお、加熱状態にあるガラス封管 11 を恒温槽から取り出して急速に冷却すると、前記昇華性有機化合物の蒸気が、冷却された前記ガラス封管 11 の内壁に触れて凝集し、結晶として析出し、前記ガラス封管 11 の内壁に付着した。このように、急冷したとき、ガラス封管内壁へ結晶が析出することから、加熱によって昇華が進行し、ガラス封管内に前記昇華性有機化合物の蒸気が充満していることが判る。

〔実施例 2〕

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) : 2.0 g をアセトン : 200 ml に溶解した。この溶液を、n-ヘキサン : 800 ml 中へかき混ぜながら加えて、析出した樹脂粉末を濾別した。この樹脂粉末を n-ヘキサンで洗浄した後減圧下で乾燥させ、次いで粉碎した。得られた樹脂粉末を 10^{-5} Pa 未満の超高真空中、100℃で2日間加熱を続け、残留溶媒等の揮発成分を完全に除去した。この粉末 100 mg を、ガラス基板 (厚さ 0.14 mm、幅 10 mm、長さ 20 mm) とアルミホイル (厚さ 20 μ m、幅 10 mm、長さ 20 mm) との間に厚さ 100 μ m のスペーサーとともに挟み、更にアルミホイルの上にもう 1 枚のガラス板を重ね、真空中 150℃に加熱し、2 枚のガラス板を圧着する方法 (真空ホットプレス法) を用いてガラス基板/アルミホイル間に PMMA の膜 (膜厚約 100 μ m) を作製した。次いで、充分冷却した後、アルミホイルを剥がして、ガラス基板 40 上に成膜された PMMA 薄膜 33 を得た。

一端を閉じたガラス管 10 (例えば、外径 15 mm、内径 12 mm、長さ 200 mm) 内に、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物 20 として、cis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンの結晶 20 mg と、前記樹脂薄膜 33 が形

成されたガラス基板とを設置し、ガラス管 10 の他端を真空排気装置 50 に接続して室温下において管内の圧力が 10^{-5} Pa 以下になるまで排気を行った。その後、前記ガラス管 10 の接続端に近い部分をガラス管封管用バーナー 60 にて熔融封管して、両端を封じたガラス封管 11 内に前記有機化合物と前記樹脂薄膜を密閉した。

図 4 に示すように、前記ガラス封管 11 を恒温槽 70 内に設置し、前記ガラス封管 11 全体にわたって、前記昇華性有機化合物が熱分解せずに昇華する温度（上記化合物の場合、 110°C ）において、精密に温度制御しながら加熱した。5 時間後、恒温槽 70 の温度を 25°C まで 9 時間かけて徐々に低下させた。

得られた樹脂薄膜の光吸収スペクトルの測定、光学顕微鏡観察（通常視野）、偏光顕微鏡観察、前記樹脂薄膜表面の走査型電子顕微鏡観察、および、前記樹脂薄膜断面の透過型電子顕微鏡観察によって、前記樹脂薄膜 33 の表面層に、深さ約 20 マイクロメートルにわたり前記昇華性有機化合物が分子分散すなわち固溶化していることが確認された。なお、得られた樹脂薄膜の表面および内部に、前記昇華性有機化合物の結晶は観察されなかった。すなわち、ガラス基板 40 上に成膜された PMMA 樹脂薄膜 33 の表面から前記昇華性有機化合物が浸透・分散して、表面層（厚さ $20\ \mu\text{m}$ ）が改質・着色されたことが判る。

本実施例で作製した *cis*-1, 2-ジシアノー 1, 2-ビス（2, 4, 5-トリメチルー 3-チエニル）エテンによって改質されたポリカーボネート樹脂薄膜は、紫外線をカットした可視光線および／または赤外線照射で黄色に、紫外線の照射によって赤色に変化する。すなわち、フォトクロミック薄膜として機能することが確認された。400 nm 未満の波長の光をカットした可視光線および赤外線を 20 分照射して、黄色になったものに、ブラックライトの紫外線（中心波長 366 nm）を 2、4、6、8、10 時間照射して吸収スペクトルの変化を測定した結果を図 11 に示す。波長 400 nm 以上の可視光線および赤外線照射 20 分後のスペクトルを点線、紫外線照射 2 時間後を長い鎖線、同 4 時間後を短い鎖線、同 6 時間後を 2 点鎖線、同 8 時間後を 1 点鎖線、同 10 時間後を実線で示す。

〔実施例 3〕

実施例 2 における PMMA 基板の他に、ポリ（メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル）（PHPMA）を真空ホットプレス法により、ガラス基板 40（例えば、厚み 0.14 mm、幅 10 mm、長さ 50 mm）上に形成した樹脂薄膜 33（膜厚 100 μ m）を有するガラス基板 40 を作製した。そして、この異なる種類の樹脂薄膜が各々形成された 2 枚のガラス基板 40 を、同一のガラス封管 11 に入れ、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物 20 とともに、実施例 2 と同様にして、加熱および徐冷を行った。スペクトル観察の結果、PMMA 薄膜には、実施例 2 と同様に、前記昇華性有機化合物が固溶化し、表面層が改質・着色されていることが確認された。一方、得られた PHPMA 薄膜の紫外・可視・赤外線吸収スペクトルには、前記昇華性有機化合物に帰属される吸収は確認されなかった。この結果は、前記昇華性有機化合物は、PMMA には親和性があるが、PHPMA には全く親和性がない、また、親和性がない場合、樹脂薄膜中への浸透・分散は起こらない、と解釈することができる。

〔比較例 2〕

真空ホットプレス法により、ガラス基板 40（例えば、厚み 0.14 mm、幅 10 mm、長さ 50 mm）上にポリ（メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル）（PHPMA）を成形した樹脂薄膜 33（膜厚 100 μ m）のみを入れたガラス封管 11 について、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物 20 とともに、実施例 2 と同様にして、加熱および徐冷を行った。スペクトル観察の結果、得られた PHPMA 薄膜の吸収スペクトルには、前記昇華性有機化合物に帰属される吸収は確認されなかった。

以上、実施例 1、2 および 3、比較例 1 および 2 の観察から、減圧されたガラス封管内において加熱時、前記昇華性有機化合物が昇華し、ガラス管内に蒸気が充満すること、その蒸気を冷却すると蒸着過程が進行すること、冷却せずに加熱状態を保ち、そこに前記昇華性有機化合物と親和性のある樹脂成形物（ペレットや樹脂薄膜）を置くと、樹脂表面層中に前記昇華性有機化合物が分子分散・固溶化して表面層が改質および／または着色されることが確認された。一方、前記昇

華性有機化合物と親和性のある樹脂成形物が存在しない場合、一旦前記昇華性有機化合物は昇華するものの、徐冷によって、前記昇華性有機化合物蒸気は、結晶表面に戻ることが確認された。

ここで、前記昇華性有機化合物と樹脂の親和性に関しては「溶媒和エネルギーによる安定化の有無」として理解することができる。すなわち、樹脂は、ここでは前記昇華性有機化合物に対する「媒質」、溶液の場合の「溶媒」として作用している。前記昇華性有機化合物と樹脂の親和性が認められないケースでは、樹脂は「溶解度ゼロの媒質」として作用している。この場合、「溶媒和エネルギーによる安定化はなし」であるから、前記昇華性有機化合物蒸気が樹脂中に浸透・分散することはない。従って、飽和蒸気圧状態まで加熱した後、徐冷していくと、前記昇華性有機化合物の蒸気は再度結晶表面に戻って結晶化するのが熱力学的に最も安定である。一方、「溶媒和エネルギーによる安定化がある」場合、樹脂表面に到達した前記昇華性有機化合物蒸気は、再び気化し、結晶表面に戻るよりも、樹脂中へ固溶化する方が安定化する。換言すると、「溶媒和エネルギーによる安定化がある」場合、真空を媒介として、結晶表面から樹脂中への「溶解」が進行していく。なお、「親和性の有無」に関しては、再結晶精製に適した溶媒を探索する場合と同様に、分子部分構造の類似性や溶解性パラメーターなどの経験則に基づき、試行錯誤的に探索する必要がある。その際、計算化学の手法を活用することも可能である。

〔実施例 4〕

一端を閉じたガラス管 10（外径 15 mm、内径 12 mm、長さ 200 mm）を 3 本用意し、各々の中に、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物 20 として、cis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス（2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル）エテンの結晶 20 mg と、樹脂成形物として、ビスフェノール A ポリカーボネート（アルドリッチケミカル株式会社製）のペレット 30（外径約 2.5 mm、長さ 2.5 mm の円柱状）5～6 個を設置し、ガラス管 10 の他端を真空排気装置 50 に接続して、室温下において管内の圧力が 10^{-5} Pa 以下になるまで排気を行った。その後、前記ガラス管の接

続端に近い部分をガラス管封管用バーナー60にて熔融封管して、両端を封じたガラス封管11内に前記有機化合物および前記樹脂成形物を密閉した。

3本の前記ガラス封管11を1本ずつ恒温槽70内に設置し、前記ガラス封管11全体にわたって、前記昇華性有機化合物が熱分解せずに昇華する温度（上記化合物の場合、110℃）において、精密に温度制御しながら加熱した。加熱時間は、3本について各々12時間、24時間、48時間とした。加熱終了後、恒温槽70の温度を25℃まで9時間かけて徐々に低下させた。いずれの場合も、前記昇華性有機化合物の結晶は残留していた。

加熱処理時間を12、24および48時間とした3種の前記樹脂ペレット各々について、断面の光学顕微鏡観察を行ったところ、前記昇華性有機化合物が浸透・固溶化した深さは、加熱処理時間に応じてそれぞれペレット表面から55μm、100μm、190μmであった。すなわち、昇華性有機化合物が十分に存在する場合、加熱処理時間によって、前記昇華性有機化合物の浸透・固溶化する深さ、すなわち改質させる表面層の厚さを制御できることが判った。なお、言うまでもなく、昇華性有機化合物の樹脂成形物に対する仕込量を制御することによっても、改質させる表面層の厚さを制御することができる。

〔実施例5〕

図5は、本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置の概略構成を示す断面図である。

樹脂成形物としては、円形ガラス基板400（例えば、直径120mm、厚さ0.6mm）の1面にスピンコート法によってポリカーボネート樹脂のジクロロメタン溶液を塗工し、 10^{-5} Paの高真空下、150℃で2時間脱気処理した樹脂膜300（膜厚1μm）を用いた。

一方、昇華性有機化合物（例えば、cis-1,2-ジシアノ-1,2-ビス（2,4,5-トリメチル-3-チエニル）エテン）を熔融法により昇華源基板240（アルミニウム板、例えば、直径120mm、厚さ2mm）上に成膜し、昇華源を作製した。

そして、上記樹脂膜300に対峙するように、上記昇華源を設置した。樹脂膜

300と成膜された昇華性有機化合物200との面間隔は、例えば、5mmとした。この面間隔が短い程、昇華源から発生した昇華性有機化合物の蒸気は、短時間で樹脂膜表面に到達する。しかしながら、この間隔を極端に短くすると、密閉式容器内部を減圧にする際、排気抵抗が増してしまう。1mmないし10mm程度が好ましい。

密閉式容器外壁110はステンレスまたはアルミニウムからなり、基板の出し入れのため、上下に分割可能な構造（図示せず）とする。

密閉式容器内部100は真空弁190および真空配管系120を経由して真空排気系150に接続されており、室温下において密閉式容器内部100の圧力が 10^{-5} Pa以下になるまで排気を行った後、弁190を閉じる。これにより、密閉式容器は密閉される。

加熱手段として用いられるヒーター710、昇華源基板ヒーター720、樹脂膜ガラス基板ヒーター740、および、真空弁ヒーター790は、例えば、真空仕様のシーズ電気発熱線を埋め込んだアルミニウムからなるものを用いることができる。伝熱性の高い材質からなるヒーターを隙間なく設置することによって、密閉式容器内部100および真空弁190の部分を均一に加熱することができる。ここで、仮に、密閉式容器内部100および／または真空弁190の一部分に、他よりも温度の低い箇所が存在する場合、昇華によって発生した昇華性有機化合物の蒸気が、その部分で冷却され、結晶化・堆積するおそれがあるので注意が必要である。

昇華源基板240と昇華源基板ヒーター720、および、円形ガラス基板400と樹脂膜ガラス基板ヒーター740は、それぞれ複数の保持爪（図示せず）によって、基板とヒーターとが密着させられているものとする。

本実施例の場合、密閉式容器内部100を減圧にしてから、上記加熱手段により、加熱を行い、全体が設定温度（例えば、 110°C ） $\pm 1^{\circ}\text{C}$ になるよう、精密に温度制御を行った。

前記設定温度で24時間に渡り加熱を続けた後、加熱を止め、密閉式容器内部の温度を 25°C まで12時間かけて徐々に低下させた。次いで、密閉式容器内部を大気圧に戻し、円形ガラス基板400上の樹脂膜300を取り出した。

得られた樹脂膜 300 の光吸収スペクトルの測定、光学顕微鏡観察（通常視野）、偏光顕微鏡観察、前記樹脂薄膜表面の走査型電子顕微鏡観察、および、前記樹脂薄膜断面の透過型電子顕微鏡観察によって、樹脂膜 300 の内部に、前記昇華性有機化合物が分子分散すなわち固溶化し、表面層が改質・着色されていることが確認された。また、得られた樹脂膜の表面および内部に、前記昇華性有機化合物の結晶は観察されなかった。

本実施例においては、密閉式容器内部 100 を減圧にしてから、加熱を行ったが、ヒーターを用いた真空下における加熱は「輻射熱」のみによって進行するため効率がよいとは言えない。特に、面積の大きい円形ガラス基板 400 および昇華源基板 240 を、それぞれ樹脂膜ガラス基板ヒーター 740 および昇華源基板ヒーター 720 に密着させ、伝熱をよくするためには熱伝導性シリコングリスなどを塗布する必要がある。そのようなものを用いずに、加熱工程の効率を高めるには、大気圧下で密閉式容器内部 100、密閉式容器外壁 110、および、真空弁 190 を所定の温度まで均一に加熱した後、密閉式容器内部 100 を所定の圧力まで減圧すればよい。大気圧下で加熱する際、空気中の酸素によって、樹脂や昇華性有機化合物が酸化劣化するおそれがある場合は、密閉式容器内部 100 の雰囲気を含め、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスで置換してから加熱すればよい。常圧において加熱すると気体量が減圧時に比べ多いため、気体分子の対流によって、密閉式容器内部全体を効率よく均一に加熱することができる。

なお、加熱を行ってから減圧する方法を採用する場合、所定の圧力まで減圧するのに要する時間が長いと、昇華性有機化合物からの昇華が始まってしまい、一部が真空排気系 150 へ逃げてしまう。この損失を最小限にするには、所定の圧力まで減圧するのに要する時間を極力短縮する必要がある。そのためには、真空弁 190 および真空配管系 120 の排気抵抗を小さくし、更に、真空排気系にターボ分子ポンプなどの高効率真空ポンプを用いればよい。

加熱後、減圧を行う手法を用いる際、予め昇華性有機化合物をシリカゲル、珪藻土、ゼオライトなどの多孔質粒子の孔内に含浸させて用いると、昇華した蒸気が孔内から密閉式容器内まで拡散するのに時間を要するため、減圧過程のロスを低減することが可能になる。

加熱後、減圧を行う手法を用いる際、昇華が始まると昇華源からは昇華する蒸気の量に応じた「昇華熱」が奪われる。これを補うため、昇華源に対して加熱を続け、温度制御を注意深く行う必要がある。一般に、昇華は沸騰ほど急速には進行しないため、真空中における加熱であっても、昇華熱の供給に遅滞が生ずるおそれは少ない。

密閉式容器内部を高速排気する場合、昇華性有機化合物が飛散しないよう工夫する必要がある。万一、昇華性有機化合物の粉末が樹脂成形物の表面に付着すると、昇華性有機化合物の粉末が直接樹脂膜中に浸透し、樹脂膜内への昇華性有機化合物の浸透・分散の均一性が損なわれるおそれがある。

昇華性有機化合物が飛散しないようするためには、次に示すいずれかの構成からなる「昇華源」を用いればよい。

- (A) 昇華性有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜された膜、
- (B) 昇華性有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜された膜、
- (C) 昇華性有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜された膜、
- (D) 昇華性有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜された膜、
- (E) 多孔性の昇華源基板表面（例えば、アルマイト加工されたアルミニウム板）の孔に昇華性有機化合物が含浸されたもの。

成膜する際、バインダー樹脂を用いる場合は、原則として、昇華性有機化合物と親和性がないもしくは相溶性がなく、更に昇華性有機化合物を結晶または微粒子として分散させるものを選択して用いることが望ましい。これは、仮に、バインダー樹脂中に昇華性有機化合物が固溶化してしまうと、厳密な意味での「昇華」が起こらなくなるからである。

成膜する際、塗工法を採用する場合は、塗工膜中に溶剤が残留しないよう、充分注意する必要がある。溶剤を用いた場合には、昇華性有機化合物が昇華しないような条件で塗膜中の残留溶媒を除去しなければならない。これは容易なことではないため、極力、溶媒を用いない塗工法、例えば、紫外線硬化型樹脂や電子線

硬化型樹脂を用いた塗工法を採用することが望ましい。

昇華性有機化合物が溶融しやすい化合物である場合、無溶媒で昇華源基板上に溶融成膜する方法が推奨される。

昇華性有機化合物が溶融しやすい化合物であれば、上述した多孔質粒子や多孔質基板の孔中に、無溶媒で含浸させることができる。例えば、次に述べるような溶融法を用いることができる。すなわち、まず適量の多孔質粒子と昇華性有機化合物の微粉末を真空弁付き密閉式容器に仕込み、室温にて脱気を続け、多孔質粒子の孔内の空気を除去する。その後、密閉式容器を密閉し、加熱して、昇華性有機化合物を溶融させる。次いで、溶融状態のまま、密閉式容器内に不活性ガスを徐々に導入すると、溶融した昇華性有機化合物は多孔質粒子の孔内に浸透する。次いで、冷却した後、昇華性有機化合物によって凝集した昇華性有機化合物を含浸する多孔質粒子の塊を粉碎し、所望の粒径の昇華性有機化合物含浸多孔質粒子を得る。多孔質粒子の代わりに多孔質基板を用いて同様の工程を行い、最後に、多孔質基板表面に付着した昇華性有機化合物をかき落とせば、昇華性有機化合物含浸多孔質基板を得ることができる。

〔実施例 6〕

図 6 は、本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置の概略構成を示す断面図である。

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物 20 として、cis-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンをトレ-24 に入れ、真空扉 560 を通じて第 1 の真空容器 510 内へ導入した。真空扉 560、真空弁 540 および 570 を閉じることによって、第 1 の真空容器 510 の内部は閉じた第 1 の空間 500 となる。

一方、樹脂成形物として、円形ガラス基板 400 (例えば、直径 120 mm、厚さ 0.6 mm) の 1 面にスピンコート法によってポリカーボネート樹脂のジクロロメタン溶液を塗工し、 10^{-5} Pa の高真空下、150°C で 2 時間脱気処理した樹脂膜 300 (膜厚 1 μ m) をゲート弁 660 を通じ、移送レール 670 を利用して第 2 の真空容器 610 内へ導入した。ゲート弁 660、真空弁 640 およ

び570を閉じることによって、第2の真空容器610の内部は閉じた第2の空間600となる。

第2の真空容器610の内壁全面に取り付けられたヒーター620、ヒーター付きゲート弁660、および、ヒーター付き真空弁640および570による加熱を制御することによって、閉じた第2の空間600内の温度を、閉じた第1の空間500内の温度と同一の110℃に制御した。

また、第1の真空容器510の内壁全面に取り付けられたヒーター520、真空扉560用ヒーター530、および、ヒーター付き真空弁540および570による加熱を制御することによって、閉じた第1の空間500内の温度を、閉じた第2の空間600内の温度と同一の110℃に制御した。実施例1に記載の通り、前記昇華性有機化合物は110℃において熱分解することなく昇華する。

第1の真空容器510に取り付けられたヒーター付き真空弁540を開いて真空排気系550へ接続することによって、閉じた第1の空間500内の圧力を前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧状態に置いた後、真空弁540を閉じた。なお、真空弁540を開いたままにすると、前記昇華性有機化合物の蒸気は真空排気系550へ逃げてしまう。そこで、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁540を開いて閉じた第1の空間500内の圧力が前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧となるよう制御した。

一方、第2の真空容器610に取り付けられたヒーター付き真空弁640を開いて真空排気系650へ接続することによって、閉じた第2の空間600内の圧力を前記温度（110℃）における前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧と同等以下とした。その後、真空弁640を閉じ、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁640を開いたり、閉じたりして、第2の空間600内の圧力が前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧と同等以下となるよう制御した。

次いで、第1の真空容器510と第2の真空容器610を隔てているヒーター付き真空弁570を開き、閉じた第1の空間500と閉じた第2の空間600とを連結させて、閉じた第1の空間500と閉じた第2の空間600とを合わせた閉じた第3の空間とした。更に、閉じた第3の空間内全体が前記有機化合物の飽

和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御した。このようにして、連結前の閉じた第1の空間500内に充満した前記昇華性有機化合物の蒸気が連結前の閉じた第2の空間600内に拡散するようにした。この時、第2の真空容器610から真空排気系650への真空弁640を僅かに開き、第2の真空容器610内の圧力を第1の真空容器510内よりも低くなるように制御することによって、前記昇華性有機化合物の蒸気が、第1の真空容器510から第2の真空容器610へ拡散する過程が促進される。ただし、真空弁640を開放したままにすると、前記昇華性有機化合物の蒸気は、真空排気系650へ逃げてしまう。

以上のようにして、前記所定温度および圧力に制御することによって、第1の真空容器510内で発生させた前記昇華性有機化合物蒸気を、第2の真空容器610内に置いた前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、付着した前記昇華性有機化合物を、前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることができる。この工程を所定時間、例えば、10分継続させた後、第1の真空容器510と第2の真空容器610を隔てているヒーター付き真空弁570を閉じ、真空弁640を開いて第2の真空容器610内部に残留した前記昇華性有機化合物蒸気を排気した。次いで、第2の真空容器610の温度を室温近傍まで冷却した後、ゲート弁660をゆっくり僅かに開いて第2の真空容器610内部を大気圧に戻し、ゲート弁660を開放して前記樹脂成形物を取り出した。

得られた樹脂膜300の光吸収スペクトルの測定、光学顕微鏡観察（通常視野）、偏光顕微鏡観察、前記樹脂薄膜表面の走査型電子顕微鏡観察、および、前記樹脂薄膜断面の透過型電子顕微鏡観察によって、樹脂膜300の内部に、前記昇華性有機化合物が分子分散すなわち固溶化し、表面層が改質・着色されていることが確認された。また、得られた樹脂膜の表面および内部に、前記昇華性有機化合物の結晶は観察されなかった。

本実施例の装置（図6）を用い、上記の手順を遵守することによって、第1の真空容器510の温度を一定に保ったまま、第1の真空容器510内に仕込んだ昇華性有機化合物が完全に消費されるまで、連続的に樹脂成形物の表面を改質・着色することが可能になる。

〔実施例 7〕

図 7 は、本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置の概略構成を示す断面図である。

本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置は、実施例 6 の装置（図 6）の第 2 の真空容器 6 1 0 に隣接して、ヒーター付きゲート弁 6 6 0 を介して第 3 の真空容器 6 1 2 を設けたものである。

樹脂成形物は、真空扉 6 6 2 を通じ、第 3 の真空容器 6 1 2 内の移送レール 6 7 2 に乗せられる。ここで、真空扉 6 6 2 およびゲート弁 6 6 0 を閉じ、真空弁 6 4 2 を開き、真空排気系 6 5 2 によって第 3 の真空容器 6 1 2 内部の圧力を調整することによって、樹脂成形物処理用の第 2 の真空容器 6 1 0 内部の圧力を大気圧に戻すことなく、樹脂成形物を樹脂成形物処理用の第 2 の真空容器 6 1 0 内に導入することができる。

更に、以下に記述するような条件を満たすことによって、第 3 の真空容器 6 1 2 内部で昇華性有機化合物 2 0 が結晶化するようなトラブルなしに、第 2 の真空容器 6 1 0 および第 1 の真空容器 5 1 0 の温度を保ったまま、第 1 の真空容器 5 1 0 内に仕込んだ昇華性有機化合物が完全に消費されるまで、連続的に樹脂成形物の表面を改質・着色することが可能になる。

第 1 の真空容器 5 1 0 および第 2 の真空容器 6 1 0 の温度は昇華性有機化合物 2 0 の飽和昇華圧条件を満たすよう調節する。具体例は実施例 6 に記載の通りである。

ゲート弁 6 6 0 を開く場合、第 3 の真空容器 6 1 2 内は、第 2 の真空容器 6 1 0 内部と同等の減圧度であり、真空弁 5 7 0 は閉じ、第 2 の真空容器 6 1 0 内部に昇華性有機化合物の蒸気が存在しないという条件を満たす必要がある。この条件を満足しないと、第 3 の真空容器 6 1 2 内部で、昇華性有機化合物 2 0 が結晶化する可能性がある。

第 2 の真空容器 6 1 0 内へ導入する樹脂成形物の温度は、導入前に所定の温度まで加熱されていることが好ましい。これは第 2 の真空容器 6 1 0 が減圧状態にあり、輻射熱による加熱しか有効でなく、昇温に時間を要するためである。具体的には、第 3 の真空容器 6 1 2 に導入する直前までに、大気圧下で所定温度まで

加熱しておき、第3の真空容器612へ搬入後、速やかに減圧し、「真空保温状態」で第2の真空容器610内へ移送すればよい。

第2の真空容器610内で所定の時間処理された樹脂成形物を、第3の真空容器612内へ移送してから大気中に取り出すには、次の手順で行うことが好ましい。まず、第1の真空容器510と第2の真空容器610を隔てているヒーター付き真空弁570を閉じ、真空弁640を開いて第2の真空容器610内部に残留した前記昇華性有機化合物蒸気を排気する。この間、第3の真空容器612内部の圧力を第2の真空容器610内部と同等になるよう調整する。次いで、ゲート弁660を開き、樹脂成形物を第2の真空容器610内から第3の真空容器612内へ移送し、ゲート弁660を閉じる。樹脂成形物の温度が所定の温度まで下がった後、真空扉662を開いて樹脂成形物を大気中に取り出す。ここで注意する必要があるのは、減圧状態の第3の真空容器612内部において、前記昇華性有機化合物が、樹脂表面層から気化して脱離する現象である。飽和蒸気圧が高い有機化合物の場合、無視することはできない。これを防ぐには樹脂成形物の温度が室温よりも高い段階で第3の真空容器612内部へ空気または不活性気体を導入して大気圧下に戻し、樹脂成形物を急冷する手法が有効である。

〔実施例8〕

図8は、本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置の概略構成を示す断面図である。

本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置は、実施例6の装置（図6）の第2の真空容器610に隣接して、ヒーター付きゲート弁660を介して第4の真空容器616を設け、更に、ヒーター付きゲート弁662を介して第3の真空容器612を設けたものである。本実施例の装置における第4の真空容器616は、樹脂成形物を装置に導入するに際し、実施例7（図7）における第3の真空容器612と同様の役割を果たすものであるが、樹脂成形物を第2の真空容器610へ移送するためだけに用いられる。本実施例の装置における第3の真空容器612は、樹脂成形物を装置外へ取り出すため、または、次の工程のための装置（図示せず）へ送るために用いられる。あるいは、第3の真空容器612内部

に、例えばスパッタリング装置（図示せず）など、次工程のための装置を設けてもよい。

実施例 7 に記載した装置（図 7）は樹脂成形物の表面改質・着色のみを行うのに適する。一方、本実施例の装置は、樹脂成形物の表面改質・着色に引き続き、別の加工工程へ樹脂成形物を連続的に移送するのに適する。

樹脂成形物は、真空扉 6 6 6 を通じ、第 4 の真空容器 6 1 6 内の移送レール 6 7 6 に乗せられる。ここで、真空扉 6 6 6 およびゲート弁 6 6 0 を閉じ、真空弁 6 4 6 を開き、真空排気系 6 5 6 によって第 4 の真空容器 6 1 6 内部の圧力を調整することによって、樹脂成形物処理用の第 2 の真空容器 6 1 0 内部の圧力を大気圧に戻すことなく、樹脂成形物を樹脂成形物処理用の第 2 の真空容器 6 1 0 内に導入することができる。

更に、以下に記述するような条件を満たすことによって、第 4 の真空容器 6 1 6 および／または第 3 の真空容器 6 1 2 内部で昇華性有機化合物 2 0 が結晶化するようなトラブルなしに、第 2 の真空容器 6 1 0 および第 1 の真空容器 5 1 0 の温度を保ったまま、第 1 の真空容器 5 1 0 内に仕込んだ昇華性有機化合物が完全に消費されるまで、連続的に樹脂成形物の表面を改質・着色することが可能になる。

第 1 の真空容器 5 1 0 および第 2 の真空容器 6 1 0 の温度は、昇華性有機化合物 2 0 の飽和昇華圧条件を満たすよう調節する。具体例は、実施例 6 に記載の通りである。

ゲート弁 6 6 0 を開く場合、第 4 の真空容器 6 1 6 内は第 2 の真空容器 6 1 0 内部と同等の減圧度であり、真空弁 5 7 0 は閉じ、第 2 の真空容器 6 1 0 内部に昇華性有機化合物の蒸気が存在しないという条件を満たす必要がある。この条件を満足しないと、第 4 の真空容器 6 1 6 内部で昇華性有機化合物 2 0 が結晶化する可能性がある。

第 2 の真空容器 6 1 0 内へ導入する樹脂成形物の温度は、導入前に所定の温度まで加熱されていることが好ましい。これは第 2 の真空容器 6 1 0 が減圧状態にあり、輻射熱による加熱しか有効でなく、昇温に時間を要するためである。具体的には、第 4 の真空容器 6 1 6 に導入する直前までに、大気圧下で所定温

度まで加熱しておき、第4の真空容器616へ搬入後、速やかに減圧し、「真空保温状態」で第2の真空容器610内へ移送すればよい。

第2の真空容器610内で所定の時間処理された樹脂成形物を、第3の真空容器612内へ移送してから大気中に取り出すには、次の手順で行うことが好ましい。まず、第1の真空容器510と第2の真空容器610を隔てているヒーター付き真空弁570を閉じ、真空弁640を開いて第2の真空容器610内部に残留した前記昇華性有機化合物蒸気を排気する。この間、第3の真空容器612内部の圧力を第2の真空容器610内部と同等になるよう調整する。次いで、ゲート弁662を開き、樹脂成形物を第2の真空容器610内から第3の真空容器612内へ移送し、ゲート弁662を閉じる。樹脂成形物の温度が所定の温度まで下がった後、真空扉664を開いて樹脂成形物を大気中に取り出すか、または次の工程へ移送する。ここで注意する必要があるのは、減圧状態の第3の真空容器612内部において、前記昇華性有機化合物が樹脂表面層から気化して脱離する現象である。飽和蒸気圧が高い有機化合物の場合、無視することはできない。これを防ぐには、樹脂成形物の温度が室温よりも高い段階で、第3の真空容器612内部へ空気または不活性気体を導入して大気圧下に戻し、樹脂成形物を急冷する手法が有効である。

〔実施例9〕

図9は、本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置の概略構成を示す断面図である。本実施例の装置は、実施例6の装置（図6）における移送レールの代わりに、リール架台802および812を、樹脂成形物処理用の第2の真空容器610内部に取り付けたものである。このリール架台802および812に、樹脂フィルムまたは繊維333を供給するための供給側リール810および巻き取るための受側リール800を取り付け、回転導入機（図示せず）などの機構によって受側リールを回転させることによって、樹脂フィルムまたは繊維333を連続的に処理するものである。

処理にあたっては、まず、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物20をトレイ24に入れ、真空扉560を通じて第1の

真空容器 510 内へ導入する。真空扉 560、真空弁 540 および 570 を閉じることによって、第 1 の真空容器 510 の内部は閉じた第 1 の空間 500 となる。

一方、樹脂成形物として、供給側リール 810 に巻き取られている樹脂フィルムまたは繊維 333 および受側リール 800 をゲート弁 660 を通じて第 2 の真空容器 610 内へ導入し、それぞれリール架台 812 および 802 へ取り付け、樹脂フィルムまたは繊維 333 が、供給側リール 810 から受側リール 800 へ巻き取られるようにする。ゲート弁 660、真空弁 640 および 570 を閉じることによって、第 2 の真空容器 610 の内部は閉じた第 2 の空間 600 となる。

第 2 の真空容器 610 の内壁全面に取り付けられたヒーター 620、ヒーター付きゲート弁 660、および、ヒーター付き真空弁 640 および 570 による加熱を制御することによって、閉じた第 2 の空間 600 内の温度を、閉じた第 1 の空間 500 内の温度と同一の温度に制御する。この設定温度は、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物 20 が熱分解せずに昇華する温度を下限とし、次の条件を満たす温度の内、最も高い温度を上限として、精密に温度制御する。

- (a) 昇華性有機化合物 20 の溶融開始温度を越えない温度、
- (b) 前記樹脂のガラス転移温度、
- (c) 前記樹脂の熱変形開始温度を越えない温度、
- (d) 前記樹脂の溶融開始温度を越えない温度。

また、第 1 の真空容器 510 の内壁全面に取り付けられたヒーター 520、真空扉 560 用ヒーター 530、および、ヒーター付き真空弁 540 および 570 による加熱を制御することによって、閉じた第 1 の空間 500 内の温度を、閉じた第 2 の空間 600 内の温度と同一の温度に制御する。

第 1 の真空容器 510 に取り付けられたヒーター付き真空弁 540 を開いて、真空排気系 550 へ接続することによって、閉じた第 1 の空間 500 内の圧力を昇華性有機化合物 20 の飽和昇華圧状態に置いた後、真空弁 540 を閉じる。なお、真空弁 540 を開いたままにすると、昇華性有機化合物 20 の蒸気は、真空排気系 550 へ逃げてしまう。そこで、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁 540 を開いたり、閉じたりして、第 1 の空間 5

00内の圧力が昇華性有機化合物20の飽和昇華圧となるよう制御する。

一方、第2の真空容器610に取り付けられたヒーター付き真空弁640を開いて、真空排気系650へ接続することによって、閉じた第2の空間600内の圧力を前記温度における昇華性有機化合物20の飽和昇華圧と同等以下とする。その後、真空弁640を閉じ、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁640を開いたり、閉じたりして、第2の空間600内の圧力が、昇華性有機化合物20の飽和昇華圧と同等以下となるよう制御する。

次いで、第1の真空容器510と第2の真空容器610を隔てているヒーター付き真空弁570を開き、閉じた第1の空間500と閉じた第2の空間600とを連結させて、閉じた第1の空間500と閉じた第2の空間600とを合わせた閉じた第3の空間とし、更に、閉じた第3の空間内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御する。このようにして、連結前の閉じた第1の空間500内に充満した昇華性有機化合物20の蒸気が、連結前の閉じた第2の空間600内に拡散するようにする。この時、第2の真空容器610から真空排気系650への真空弁640を僅かに開き、第2の真空容器610内の圧力を、第1の真空容器510内よりも低くなるように制御することによって、昇華性有機化合物20の蒸気が、第1の真空容器510から第2の真空容器610へ拡散する過程が促進される。ただし、真空弁640を開放したままにすると、昇華性有機化合物20の蒸気は、真空排気系650へ逃げてしまう。

昇華性有機化合物20の蒸気が充満した第2の真空容器610内において、受側リールを回転させて、樹脂フィルムまたは繊維333を一定速度、例えば10mm/分で供給側リール810から受側リール800へ移動させる。

以上のようにして、第1の真空容器510内で発生させた昇華性有機化合物20蒸気を、第2の真空容器610内に置いた樹脂フィルムまたは繊維333の表面に均一に付着させ、付着した昇華性有機化合物20を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることができる。

供給側リール810にて仕込んだ樹脂フィルムまたは繊維333の全部が、受側リール800に到達した後、第1の真空容器510と第2の真空容器610を隔てているヒーター付き真空弁570を閉じる。次いで、真空弁640を開いて

第2の真空容器610内部に残留した昇華性有機化合物20蒸気を排気し、第2の真空容器610の温度を室温近傍まで冷却する。その後、ゲート弁660をゆっくり僅かに開いて、第2の真空容器610内部を大気圧に戻し、ゲート弁660を開放し、受側リール800に巻き取られた樹脂フィルムまたは繊維333を取り出す。

本実施例の装置は、繊維の表面層にフォトリソミック機能を付与させたり、プラスチックシート表面層に紫外線吸収機能を付与させる目的で、特に好適に用いることができる。更に、プラスチックシート表面層に薬理活性機能や農薬としての機能を付与する目的にも用いることができる。

〔実施例10〕

実施例9における樹脂フィルムまたは繊維333の代わりにプラスチック光ファイバーを用いる他は実施例9と同様にして、プラスチック光ファイバーの表面層を改質して、表面層の屈折率を変えたり、フォトリソミック機能や蛍光機能を付与したりすることができる。

〔実施例11〕

実施例1において昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物として用いた*cis*-1,2-ジシアノー1,2-ビス(2,4,5-トリメチルー3-チエニル)エテンに替えて、9,10-ジフェニルアントラセンを用い、実施例1において樹脂成形物として用いたビスフェノールAポリカーボネートのペレットに替えて、ポリサルホン(アルドリッチケミカル株式会社製)のペレット(外径約2.5mm、長さ3mmの円柱状)を用い、実施例1における加熱温度110℃に替えて、処理温度を150℃とし、実施例1における処理時間24時間に替えて、処理時間を48時間とした他は実施例1と同様にして処理を行った。

このペレットを暗所に置き、紫外線ランプを照射すると、ペレット表面から鮮やかな青色蛍光が観察された。すなわち、ポリカーボネート樹脂の表面層に前記昇華性有機化合物が浸透・分散して、表面層が改質され、蛍光を呈する機能が付

与されたことが判る。

〔実施例 1 2〕

図 1 2 は、本実施例の樹脂表面層改質および／または着色装置の概略構成を示す断面図である。この装置は粉末状樹脂の表面層改質および／または着色のために適するものである。

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物 2 0 として、*c i s*-1, 2-ジシアノ-1, 2-ビス(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)エテンをトレ-2 4 に入れ、真空扉 5 6 0 を通じて第 1 の真空容器 5 1 0 内へ導入した。真空扉 5 6 0、真空弁 5 4 0 および 5 7 0 を閉じることによって、第 1 の真空容器 5 1 0 の内部は閉じた第 1 の空間 5 0 0 となる。

一方、樹脂成形物として、熱硬化性アクリル変性樹脂微粉末「ラブコロール」(大日精化工業株式会社製)の無着色タイプ(平均粒子径 2 0 μ m)を攪拌装置付真空扉 6 6 8 を通じ、第 2 の真空容器 6 1 0 内へ導入した。導入時、真空弁 5 7 0 および 6 4 0 は完全に閉じておくものとする。なお、真空扉 6 6 8、真空弁 6 4 0 および 5 7 0 を閉じることによって、第 2 の真空容器 6 1 0 の内部は閉じた第 2 の空間 6 0 0 となる。

大気圧下、すなわち、真空扉 6 6 8 を僅かに開いた状態で、第 2 の真空容器 6 1 0 の内壁全面に取り付けられたヒーター 6 2 0、真空扉 6 6 8 用ヒーター 6 3 0、および、ヒーター付き真空弁 6 4 0 および 5 7 0 による加熱を制御することによって、閉じた第 2 の空間 6 0 0 内の温度を、閉じた第 1 の空間 5 0 0 内の温度と同一の 1 1 0℃に制御した。更に、第 2 の真空容器 6 1 0 内の粉末状樹脂を、真空扉 6 6 8 に取り付けられたマグネットカップリング式攪拌モーター 6 8 0 によって駆動される攪拌羽根 9 0 0 を用い、粉末状樹脂全部が上記温度になるようかき混ぜた。粉末状樹脂の温度が上記温度に到達した後、真空扉 6 6 8 を完全に閉じた。

また、第 1 の真空容器 5 1 0 の内壁全面に取り付けられたヒーター 5 2 0、真空扉 5 6 0 用ヒーター 5 3 0、および、ヒーター付き真空弁 5 4 0 および 5 7 0 による加熱を制御することによって、閉じた第 1 の空間 5 0 0 内の温度を、閉じ

た第2の空間600内の温度と同一の110℃に制御した。実施例1に記載の通り、前記昇華性有機化合物は110℃において熱分解することなく昇華する。

第1の真空容器510に取り付けられたヒーター付き真空弁540を開いて真空排気系550へ接続することによって、閉じた第1の空間500内の圧力を前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧状態に置いた後、真空弁540を閉じた。なお、真空弁540を開いたままにすると、前記昇華性有機化合物の蒸気は真空排気系550へ逃げてしまう。そこで、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁540を開いたり、閉じたりして、第1の空間500内の圧力が、前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧となるよう制御した。

一方、第2の真空容器610内の粉末状樹脂を、真空扉668に取り付けられたマグネットカップリング式攪拌モーター680によって駆動される攪拌羽根900を用いてかき混ぜながら、第2の真空容器610に取り付けられたヒーター付き真空弁640を少しずつ開いて、真空排気系650へ接続する。これによって、閉じた第2の空間600内の圧力を前記温度（110℃）における前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧と同等以下とした。この際、急激に真空弁640を開くと、粉末状樹脂が激しく舞い上がるので注意が必要である。次いで、真空弁640を閉じ、真空装置各部からのリークによる減圧度の低下を補うため、時々真空弁640を開いたり、閉じたりして、第2の空間600内の圧力が前記昇華性有機化合物の飽和昇華圧と同等以下となるよう制御した。

次に、第1の真空容器510と第2の真空容器610を隔てているヒーター付き真空弁570を開き、閉じた第1の空間500と閉じた第2の空間600とを連結させて、閉じた第1の空間500と閉じた第2の空間600とを合わせた閉じた第3の空間とし、更に、閉じた第3の空間内全体が、前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御した。また、第2の真空容器610内の粉末状樹脂を、真空扉668に取り付けられたマグネットカップリング式攪拌モーター680によって駆動される攪拌羽根900を用いてかき混ぜ続けた。このようにして、連結前の閉じた第1の空間500内に充満した前記昇華性有機化合物の蒸気が、連結前の閉じた第2の空間600内に拡散するようにした。この時、第2の真空容器610から真空排気系650への真空弁640を僅かに開

き、第2の真空容器610内の圧力を第1の真空容器510内よりも低くなるように制御することによって、前記昇華性有機化合物の蒸気が、第1の真空容器510から第2の真空容器610へ拡散する過程が促進される。ただし、真空弁640を開放したままにすると、前記昇華性有機化合物の蒸気は、真空排気系650へ逃げてしまう。

以上のようにして、前記所定温度および圧力に制御することによって、第1の真空容器510内で発生させた前記昇華性有機化合物蒸気を、第2の真空容器610内でかき混ぜられた粉末状樹脂の表面に均一に付着させ、更に付着した前記昇華性有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることができる。この工程を所定時間、例えば、12時間継続させた後、第1の真空容器510と第2の真空容器610を隔てているヒーター付き真空弁570を閉じ、真空弁640を開いて第2の真空容器610内部に残留した前記昇華性有機化合物蒸気を排気する。次いで、第2の真空容器610の温度を室温近傍まで冷却した後、真空扉668をゆっくり僅かに開いて、第2の真空容器610内部を大気圧に戻し、真空扉668を完全に開放し、前記樹脂成形物を取り出した。

得られた粉末状樹脂の光学顕微鏡および走査型顕微鏡観察によって、粉末状樹脂の表面全体が均一に、前記フォトクロミック化合物によって着色されていることが確認された。また、粉末状樹脂中に、フォトクロミック化合物の微結晶の存在は確認されなかった。

得られた粉末状樹脂は、紫外線をカットした可視光線および／または赤外線の照射で黄色に、紫外線の照射によって赤色に変化する。すなわち、粉末状樹脂の表面層が改質されたことによって、粉末状フォトクロミック樹脂として機能することが確認された。

〔実施例13〕

樹脂成形物として、実施例6における円形ガラス基板400の1面に形成されたポリカーボネート樹脂薄膜に替えて、ポリ（メタクリル酸メチル）製のプラスチックレンズを用い、前記プラスチックレンズの縁を保持する架台を利用した他は実施例6と同様にして、プラスチックレンズの表面層を前記フォトクロミック

色素を用いて改質し、フォロクロミック機能を付与した。

前記プラスチックレンズの替わりにガラスレンズの表面が樹脂コーティングされたものを用いても、同様にして、表面層を前記フォロクロミック色素を用いて改質し、フォロクロミック機能を付与することができる。

また、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物として、前記フォロクロミック色素の替わりに、通常の昇華性色素を用いることによって、プラスチックレンズまたは樹脂コートレンズの表面層を改質して、任意の色に着色することもできる。

〔実施例 1 4〕

容量 50 ml のスクリーバイアル内に、樹脂成形物としてビスフェノール A ポリカーボネート（アルドリッチケミカル株式会社製）のペレット（外径約 2.5 mm、長さ 2.5 mm の円柱状）5～6 個と、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物 20 としてフェロセンカルボキシアリデヒド（アルドリッチケミカル株式会社製；融点 117℃）の結晶とを設置し、スクリーバイアルの蓋を封印した。その後、前記スクリーバイアルを 120℃に温度設定した恒温槽へ入れ、大気圧下で加熱した。スクリーバイアル内部の温度上昇にともないフェロセンカルボキシアリデヒドの昇華が始まり、内部は飽和蒸気圧状態に到達する。加熱を 4 時間続けた後、室温まで 4 時間を要して冷却した。

得られたポリカーボネートペレットの表面層は、フェロセン誘導体特有の鮮やかな橙色に着色されていた。

得られたポリカーボネートペレットの断面を走査型電子顕微鏡に取り付けた X 線マイクロアナライザーで観察・分析したところ、ペレットの表面から約 10 マイクロメートルの深さにわたって鉄元素が分布していることが確認された。すなわち、前記樹脂ペレットの内部に、前記昇華性有機化合物が分子分散すなわち固溶化し、表面層が改質・着色されていることが確認された。

〔実施例 1 5〕

樹脂成形物として市販のポリプロピレン製衣装用ハンガー 10 個およびガラス製蒸発皿に入れた樟脳 (mp 178°C ; 和光純薬製) 20 g を真空乾燥機 (ヤマト科学製 DP 41 型) の中へ入れ、真空扉を密閉した。次いで、吸気口の真空弁を完全に閉じ、排気口の真空弁を僅かに開いた状態で加熱を始め、内部壁面温度が 100°C に到達したとき、排気口の真空弁を完全に閉じて密閉状態とした。その後、内部温度が 100°C ないし 105°C になるよう温度を制御しながら加熱を続けた。真空乾燥機の観察窓からガラス製蒸発皿中の樟脳を観察し、完全に昇華した後、2 時間、内部温度を前記温度範囲に保った。次いで、加熱を止め、12 時間放冷した後、吸気口を開いて内部圧力を大気圧にしてから真空扉を開いてハンガーを取り出した。真空乾燥機の内部およびハンガーの表面に、樟脳の結晶は析出していなかった。ハンガーの重量を 1 個ずつ計量したところ、平均 2 g、重量が増加していた。ハンガーの表面層に樟脳が浸透・分散して重量が増加したものと判断される。このようにして表面層が改質されたポリプロピレン製衣装用ハンガーは、樟脳が有する防虫機能を長期間発揮する。

〔比較例 3〕

ポリプロピレン中に樟脳を混練して射出成型を試みたが、樟脳の昇華による減量が著しく、組成が一定した成形物を得ることは困難であった。また、作業環境中に大量の樟脳蒸気が発生するため、作業環境および大気保全のためには、新たに局所排気装置および排気処理装置が必要となることが判った。

次に、樟脳のトルエン溶液にポリプロピレン製衣装用ハンガーを浸して、表面層に樟脳を含浸させる方法を試みた。ある程度の量の樟脳が含浸されることは確認されたが、溶剤として用いたトルエンもポリプロピレン中に浸透してしまうため、そのままでは日用品用として使用することができない。そこで、真空乾燥機中、60°C で長時間加熱減圧乾燥を行い、トルエンを完全に除去したところ、ハンガー中の樟脳重量は、実施例 15 の場合の 1/50 程度であった。実施例 15 の方法に比べて著しく効率が悪いことが判った。

産業上の利用可能性

以上、詳細に説明したように、本発明の樹脂成形物表面層の改質方法およびそのための装置および表面層が改質された樹脂成形物、および樹脂成形物表面層の着色方法およびそのための装置および表面層が着色された樹脂成形物、および表面層の改質により機能性を付与された樹脂成形物によれば、

昇華性有機化合物と樹脂からなり、これらの組成が均一な、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

昇華性有機化合物を含有し、かつ、揮発性の不純物を含まない、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

昇華性有機化合物と樹脂からなり、これらの組成が均一な、改質された表面層を樹脂成形物の表面に効率よく作製すること、

樹脂成形物の表面平滑性を損なわずに、昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

樹脂成形物の表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

広範な種類の昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

複雑な機械的制御なしに、膜厚および／または組成が均一な昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

表面層の面積の大小に関わらず、均一な膜厚および／または組成を有する昇華性有機化合物を含有した、改質された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、および、

上記の特徴を有する改質された表面層を持つ樹脂成形物を提供することが可能になる。

さらに、昇華性色素と樹脂からなり、これらの組成が均一な、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

昇華性色素を含有し、かつ、揮発性の不純物を含まない、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

昇華性色素と樹脂からなり、これらの組成が均一な、着色された表面層を樹脂

成形物の表面に効率よく作製すること、

樹脂成形物の表面平滑性を損なわずに、昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

樹脂成形物の表面に微細加工が施されている場合、この表面構造を損なわずに、昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

広範な種類の昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

複雑な機械的制御なしに、膜厚および／または組成が均一な昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

表面層の面積の大小に関わらず、均一な膜厚および／または組成を有する昇華性色素を含有した、着色された表面層を樹脂成形物の表面に作製すること、

上記の特徴を有する着色された表面層を持つ樹脂成形物、および、

表面層が改質されたことによって、表面層が機能性を付与された樹脂成形物を提供することができる。

また、樹脂全体に機能性材料を混練して機能性を付与する場合よりもはるかに少ない機能性材料の使用量で、樹脂成形物の表面層に機能性を付与することができる。

請求の範囲

1. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物と、前記樹脂成形物とを、閉じた空間内に載置し、
前記閉じた空間内を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、
前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、
付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とする樹脂成形物表面層の改質方法。

2. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を閉じた第1の空間内に載置し、
一方、前記樹脂成形物を閉じた第2の空間内に載置し、
閉じた第2の空間内の温度を、閉じた第1の空間内の温度と同一または閉じた第1の空間内の温度よりも高く制御し、
閉じた第1の空間内の圧力を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、
閉じた第2の空間内の圧力を、閉じた第1の空間内の圧力と同一または閉じた第1の空間内の圧力よりも低く制御し、
次いで、閉じた第1の空間と閉じた第2の空間とを連結させて、閉じた第1の空間と閉じた第2の空間とを合わせた閉じた第3の空間を形成し、更に、閉じた第3の空間内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御し、
連結前の閉じた第1の空間内に充満した前記有機化合物の蒸気が連結前の閉じた第2の空間内に拡散するようにし、
前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、
付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させることを特徴とする樹脂成形物表面層の改質方法。

3. 請求の範囲1に記載の樹脂成形物表面層の改質方法において、
前記有機化合物は、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、以下の(A)～(E)の5つの態様からなる群の中から選択される少なくとも1つの態様で、昇華源基板に付着または含有されていることを特徴とする樹脂表面層の改質方法。
- (A) 前記有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、
 - (B) 前記有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、
 - (C) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、
 - (D) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、
 - (E) 多孔性の昇華源基板表面の孔に前記有機化合物が含浸されたもの。

4. 請求の範囲3に記載の樹脂表面層の改質方法において、
上記(A)～(E)のいずれかの態様でその表面に前記有機化合物を付着または含有する前記昇華源基板の表面を、前記樹脂成形物表面の近傍に配置することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

5. 請求の範囲 1 に記載の樹脂表面層の改質方法において、
前記樹脂成形物および前記有機化合物を真空容器に入れ、
前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、
前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、
密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、
所定時間加熱後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

6. 請求の範囲 3 に記載の樹脂表面層の改質方法において
前記請求の範囲 3 に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、
前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、
前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、
密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、
所定時間加熱後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

7. 請求の範囲4に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記請求の範囲3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

密閉された前記真空容器内部の温度を、上記減圧状態において前記有機化合物の分圧が飽和昇華圧に到達する温度まで加熱し、

所定時間加熱後、徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

8. 請求の範囲1に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記樹脂成形物および前記有機化合物を真空容器に入れ、

前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、

上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

9. 請求の範囲3に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記請求の範囲3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、

上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

10. 請求の範囲4に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記請求の範囲3に記載のいずれかの態様で昇華源基板に付着または含有された前記有機化合物および前記樹脂成形物を、真空容器に入れ、

前記真空容器内部の温度を室温以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱し、

上記温度に保ちながら、前記真空容器に設けられた真空弁から排気して前記真空容器内の圧力を、上記温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、

前記真空容器に設けられた真空弁をすべて密閉して閉じた空間とし、

所定時間加熱減圧後、前記真空容器を徐冷することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

11. 請求の範囲2に記載の樹脂表面層の改質方法において、

昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、排気系への配管および前記有機化合物導入部および第2の真空容器への接続配管を設けた第1の真空容器に入れ、前記有機化合物導入部および第2の真空容器への接続配管を閉じてから前記排気系より第1の真空容器内の圧力を、室温以上であって前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度における前記有機化合物の飽和昇華圧まで減圧し、第1の真空容器内の温度を前記温度まで加熱し、

一方、前記樹脂成形物を、排気系への配管および前記樹脂成形物導入部および第1の真空容器への接続配管を設けた第2の真空容器内に入れ、前記樹脂成形物導入部および第1の真空容器への接続配管を閉じ、

第2の真空容器内の温度を、第1の真空容器内の温度と同一または第1の真空容器内の温度よりも高く制御し、

第1の真空容器内の圧力を前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置き、

第2の真空容器内の圧力を、第1の真空容器内の圧力と同一または第1の真空容器内の圧力よりも低く制御し、

次いで、第1の真空容器と第2の真空容器とを相互の接続配管を通じて連結させて、第1の真空容器内の閉じた第1の空間と第2の真空容器内の閉じた第2の空間とを合わせた閉じた第3の空間とし、更に、閉じた第3の空間内全体が前記有機化合物の飽和昇華圧状態になるよう温度および圧力を制御し、

連結前の第1の真空容器内に充満した前記有機化合物の蒸気が連結前の第2の真空容器内に拡散するようにし、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させるため所定時間加熱した後、

第1の真空容器と第2の真空容器とを相互に連結している接続配管を閉じ、

第2の真空容器内部に残留している前記有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散するよう第2の真空容器内の温度および圧力を所定時間制御し、

第2の真空容器内部に前記有機化合物の蒸気が過剰に存在している場合は排気系から第2の真空容器外部へ排出し、

次いで、第2の真空容器内の前記樹脂成形物の温度を常温へ戻すことを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

12. 請求の範囲11に記載の樹脂表面層の改質方法において、
最終段階で第2の真空容器内の前記樹脂成形物の温度を常温へ戻す替わりに、
ゲート弁を通じて第2の真空容器に隣接して設けられ、独立して圧力制御可能な第3の真空容器内へ、前記樹脂成形物を減圧下で移送してから前記樹脂成形物の温度を常温へ戻すことを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

13. 請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記有機化合物蒸気を前記樹脂成形物表面に均一に付着させ、

付着した前記有機化合物を前記樹脂成形物表面から内部に浸透・分散させるために、

前記樹脂成形物の温度を前記樹脂のガラス転移温度以上であって、前記有機化合物および／または前記樹脂の熱分解温度を越えない温度まで加熱することを特徴とする樹脂表面層の改質方法。

14. 請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記有機化合物として、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を用いることによって、前記樹脂成形物の表面層を改質すると同時に着色することを特徴とする樹脂表面層の着色方法。

WO 00/38591

15. 請求の範囲13に記載の樹脂表面層の改質方法において、

前記有機化合物として、昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を用いることによって、前記樹脂成形物の表面層を改質すると同時に着色することを特徴とする樹脂表面層の着色方法。

16. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物と、前記樹脂成形物とを、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、

前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、

前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

17. 請求の範囲16に記載の樹脂成形物表面層の改質装置であって、

更に、前記有機化合物が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、以下の(A)～(E)の5つの態様からなる群の中から選択される少なくとも1つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

(A) 前記有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(B) 前記有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(C) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(D) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(E) 多孔性の昇華源基板表面の孔に前記有機化合物が含浸されたもの。

18. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機化合物を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第1の真空容器と、

前記樹脂成形物を、前記有機化合物の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第2の真空容器と、

第1の真空容器と第2の真空容器とを相互に連結させる接続配管と、

前記接続配管の開閉機構と、

第1の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

第2の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

前記有機化合物が昇華して有機化合物の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記有機化合物が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

19. 請求の範囲16、請求の範囲17、または、請求の範囲18のいずれかに記載の樹脂表面層の改質装置であって、

粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための攪拌機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

20. 請求の範囲16、請求の範囲17、または、請求の範囲18のいずれかに記載の樹脂表面層の改質装置であって、

繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を、減圧状態で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための巻取り機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の改質装置。

21. 昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素と、前記樹脂成形物とを、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な容器と、

前記密閉可能な容器の圧力を調整するための排気系と、

前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

22. 請求の範囲21に記載の樹脂成形物表面層の着色装置であって、更に、前記色素が、前記樹脂成形物表面に付着可能なように、以下の(A)～(E)の5つの態様からなる群の中から選択される少なくとも1つの態様で、保持されるための昇華源基板を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

(A) 前記有機化合物が単独で昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(B) 前記有機化合物とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(C) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子が昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(D) 前記有機化合物を含浸している多孔質粒子とバインダー樹脂とが昇華源基板の表面に塗工または成膜されている、

(E) 多孔性の昇華源基板表面の孔に前記有機化合物が含浸されたもの。

23. 昇華性を有しかつ着色される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する色素を、飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第1の真空容器と、

前記樹脂成形物を、前記色素の飽和昇華圧状態に置くための密閉可能な第2の真空容器と、

第1の真空容器と第2の真空容器とを相互に連結させる接続配管と、

前記接続配管の開閉機構と、

第1の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

第2の真空容器内の圧力を独立して調節する排気系と、

前記色素が昇華して色素の蒸気が前記樹脂成形物表面に付着した後、更に前記色素が前記樹脂成形物中に浸透・分散するための加熱手段と、

を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

24. 請求の範囲21、請求の範囲22、または、請求の範囲23のいずれかに記載の樹脂表面層の着色装置であって、

粉末状の前記樹脂成形物を攪拌するための攪拌機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

25. 請求の範囲21、請求の範囲22、または、請求の範囲23のいずれかに記載の樹脂表面層の着色装置であって、

繊維状、ファイバー状、またはフィルム状の中から選択される形態の前記樹脂成形物を、減圧状態で、供給側リールから受側リールへ巻き取るための巻取り機構を設けたことを特徴とする樹脂表面層の着色装置。

26. 請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする樹脂形成物。

27. 請求の範囲13に記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする樹脂形成物。
28. 請求の範囲14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする樹脂形成物。
29. 請求の範囲15に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする樹脂形成物。
30. 請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とするプラスチックレンズ。
31. 請求の範囲14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とするプラスチックレンズ。
32. 請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、樹脂表面層が改質されたことを特徴とする樹脂コートレンズ。
33. 請求の範囲14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、樹脂表面層が着色されたことを特徴とする樹脂コートレンズ。

34. 請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とするプラスチックフィルム。

35. 請求の範囲14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とするプラスチックフィルム。

36. 請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とする繊維。

37. 請求の範囲14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とする繊維。

38. 請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層が改質されたことを特徴とするプラスチック光ファイバー。

39. 請求の範囲14に記載の樹脂表面層の着色方法によって、表面層が着色されたことを特徴とするプラスチック光ファイバー。

40. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する蛍光色素を用い、請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層に蛍光発光機能を付与させたことを特徴とする樹脂形成物。

41. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有するフォトクロミック色素を用い、請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層にフォトクロミック機能を付与させたことを特徴とする樹脂形成物。

42. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する有機金属化合物を用い、請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層にX線および／または電子線および／または放射線吸収機能を付与させたことを特徴とする樹脂形成物。

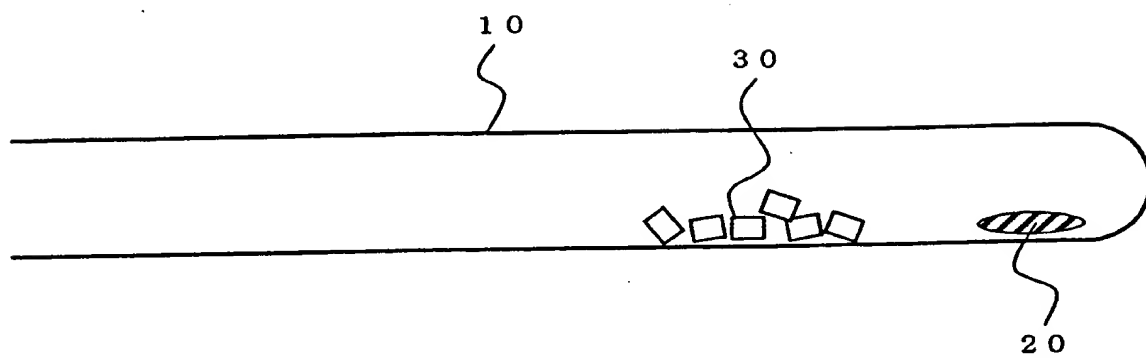
43. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する抗菌防カビ剤を用い、請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層に抗菌防カビ機能を付与させたことを特徴とする樹脂形成物。

44. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有する薬理活性有機化合物を用い、請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層に薬理活性機能を付与させたことを特徴とする樹脂形成物。

45. 昇華性を有しかつ被覆される樹脂成形物の樹脂と親和性を有し、動植物に対して生理活性を示す有機化合物を用い、請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲3、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、請求の範囲7、請求の範囲8、請求の範囲9、請求の範囲10、請求の範囲11、または、請求の範囲12のいずれかに記載の樹脂表面層の改質方法によって、表面層改質を行い、表面層に農薬としての機能を付与させたことを特徴とする樹脂形成物。

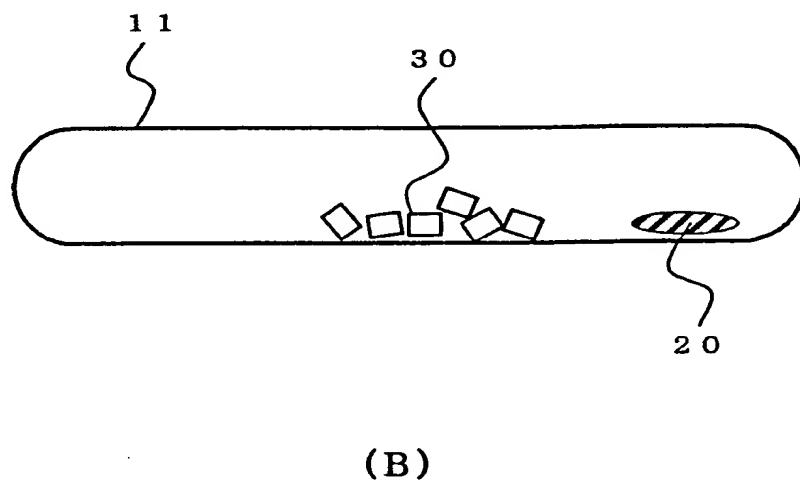
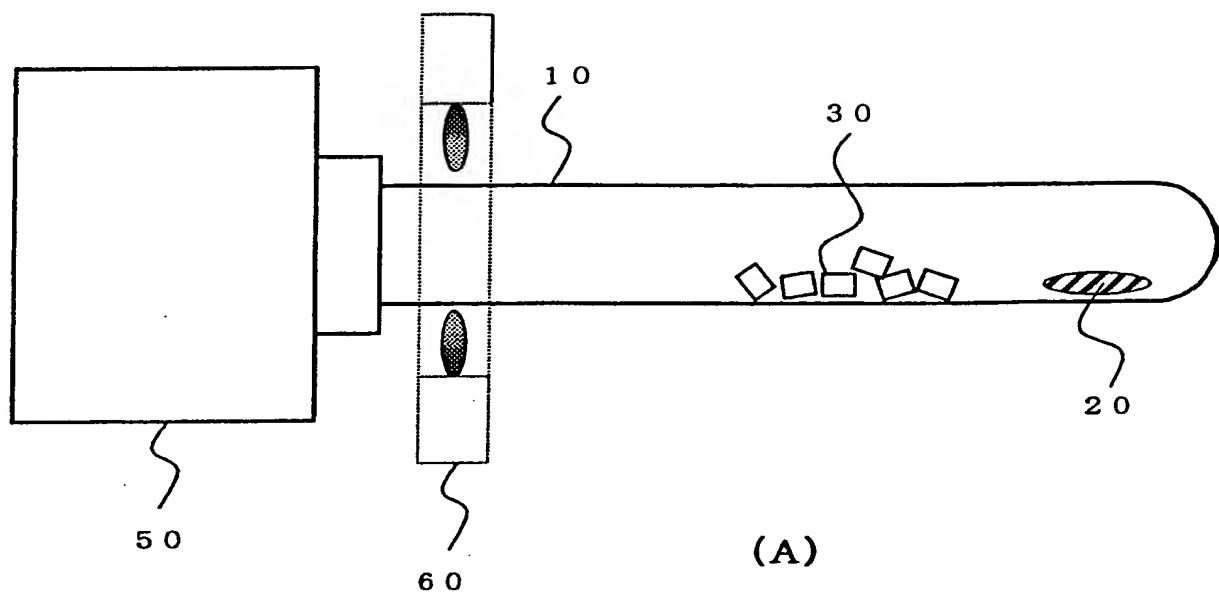
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 1



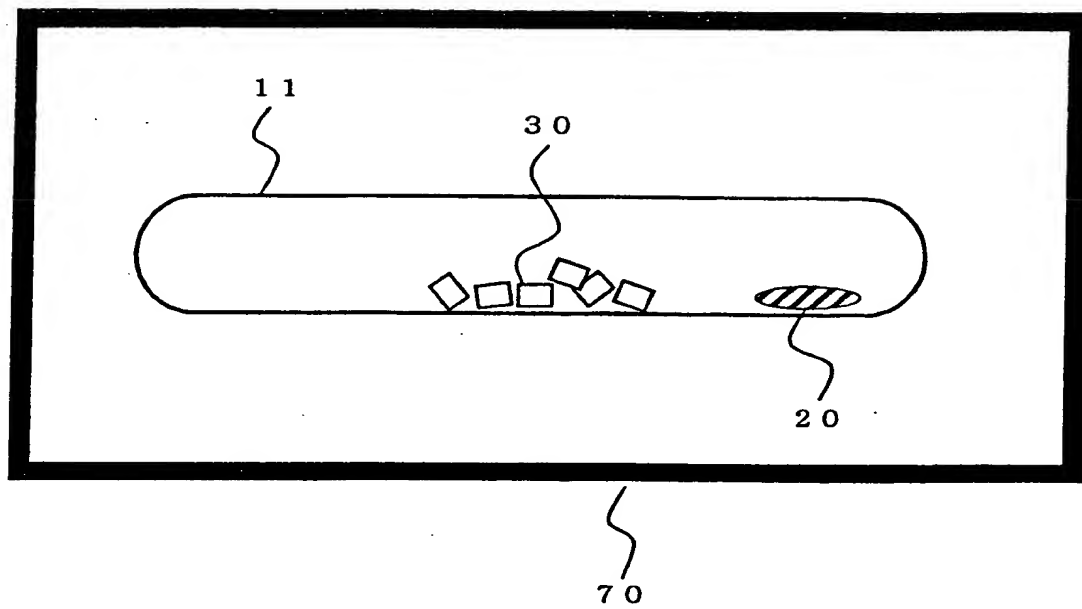
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 2



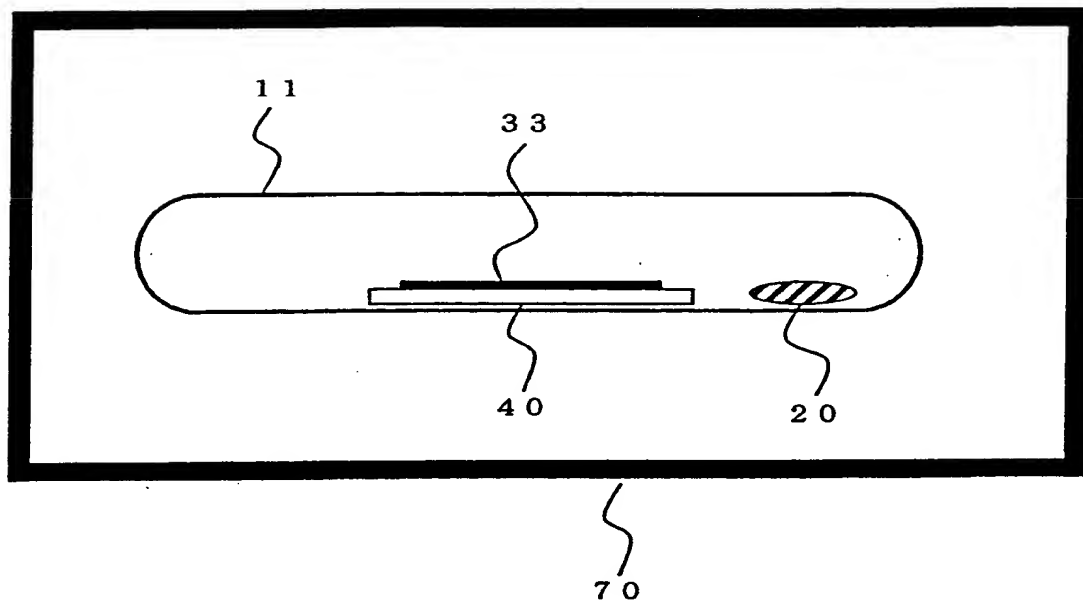
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 3



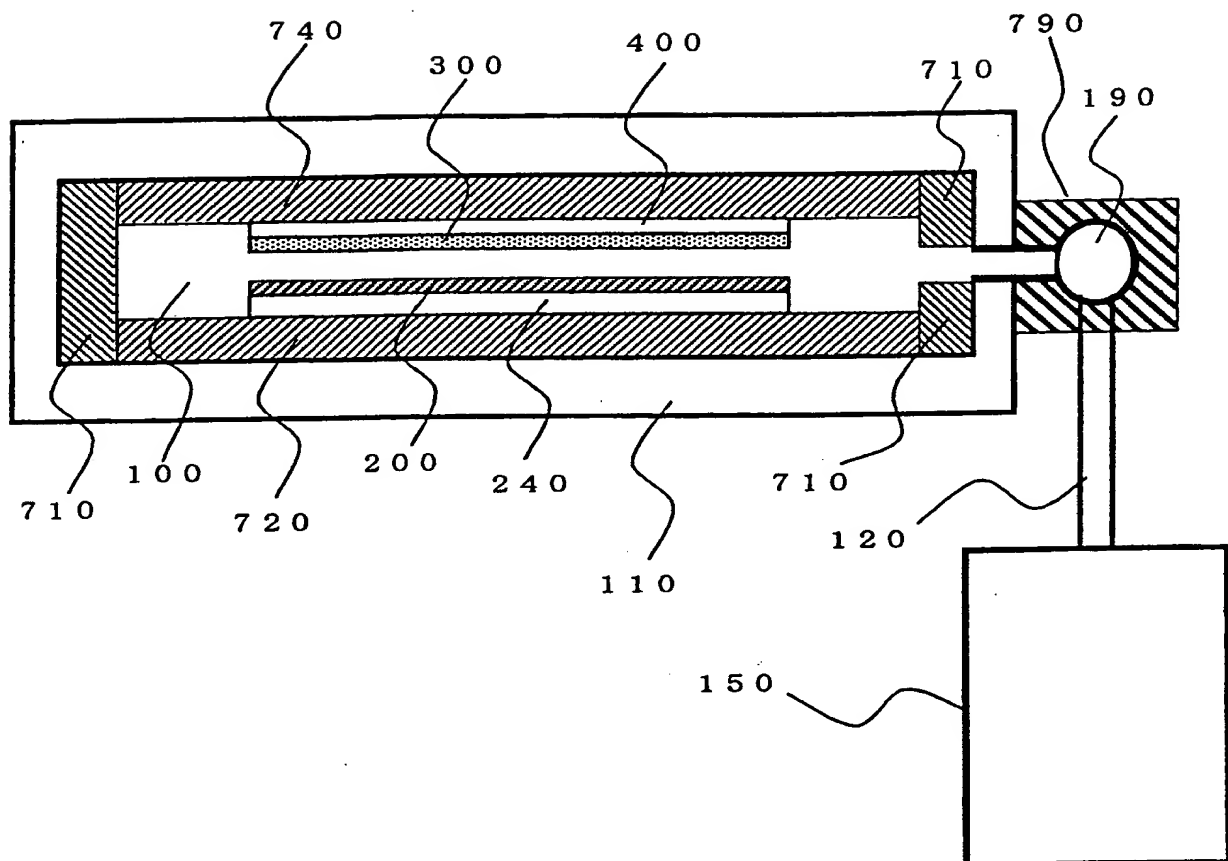
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 4



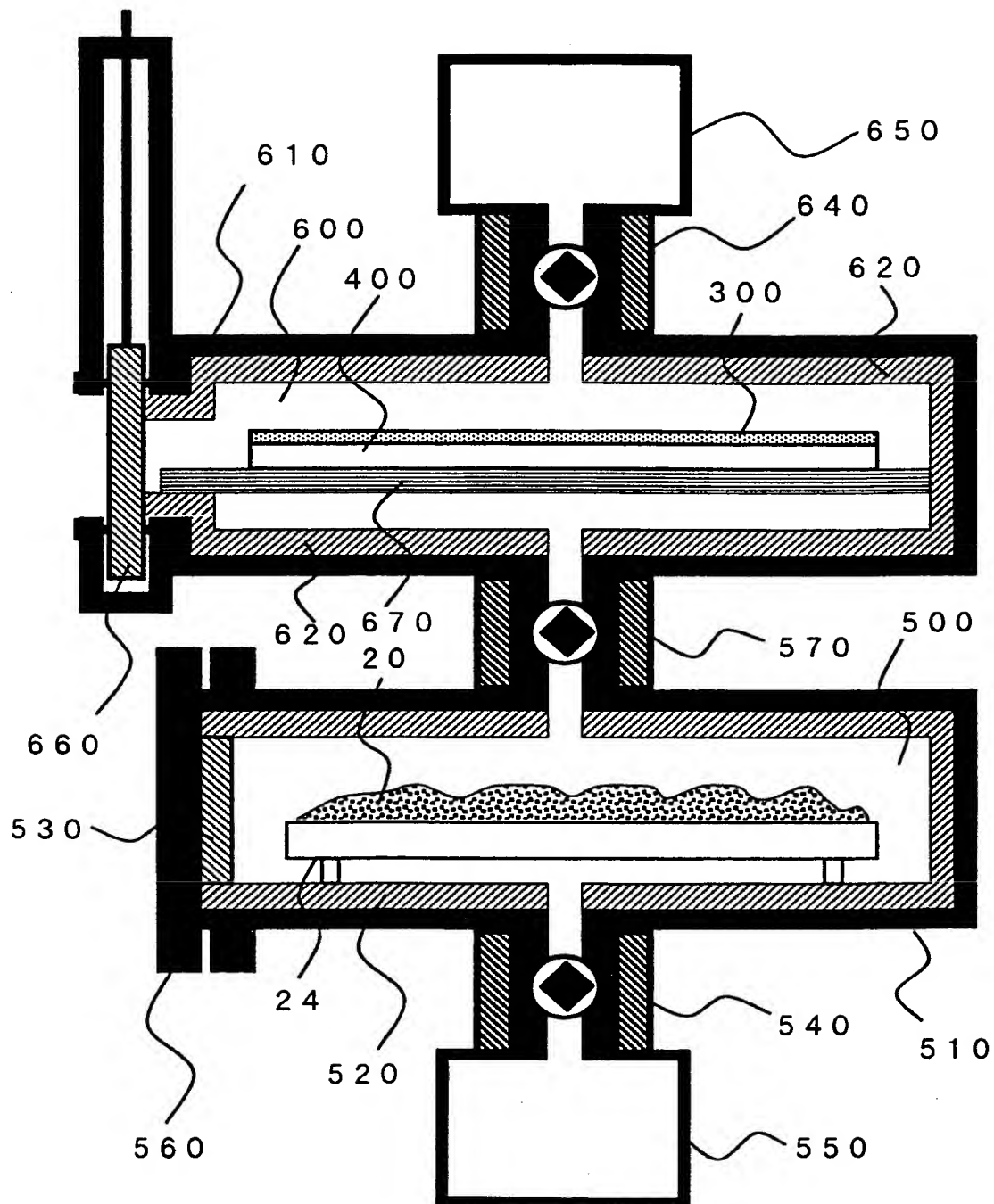
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 5



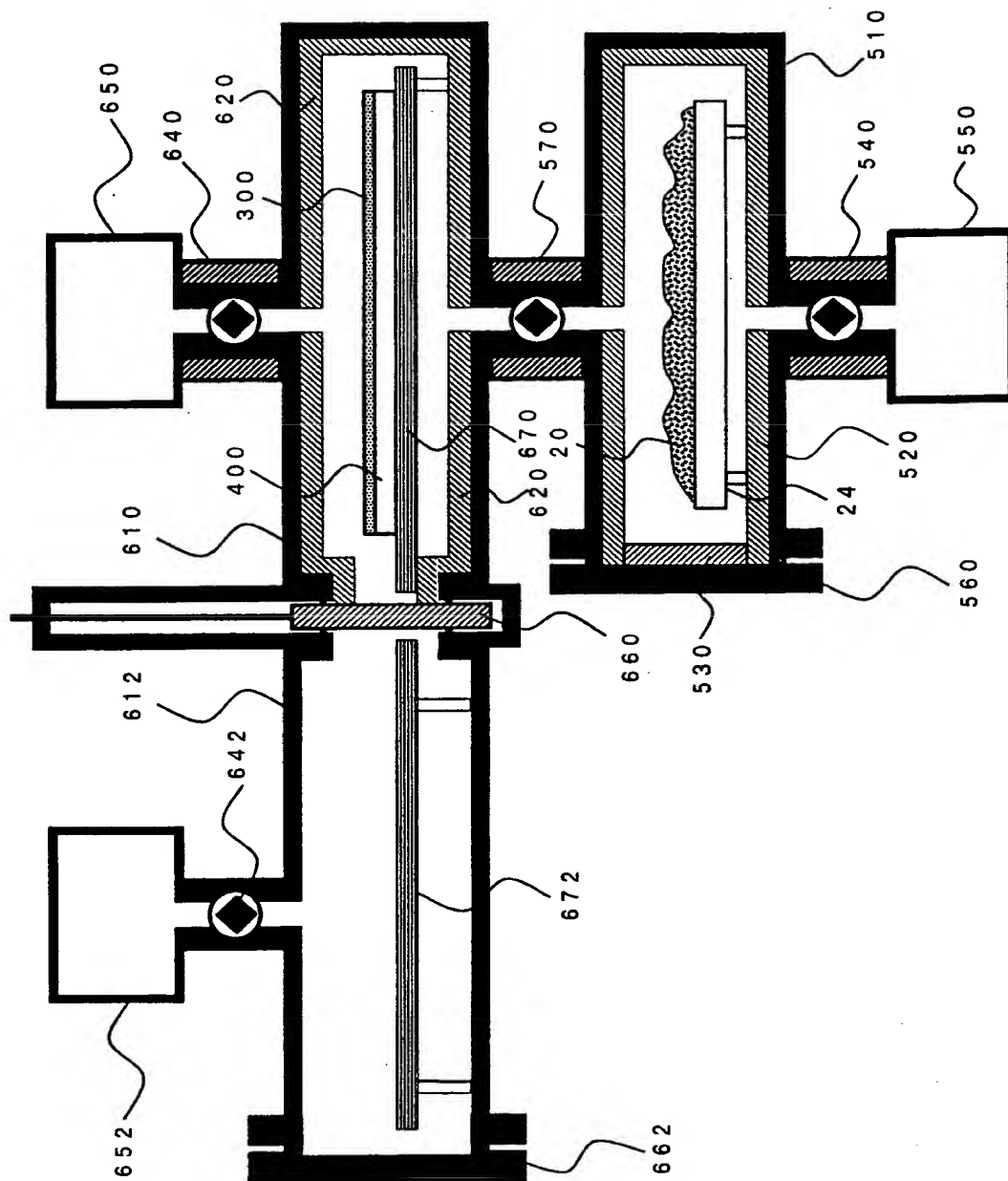
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 6

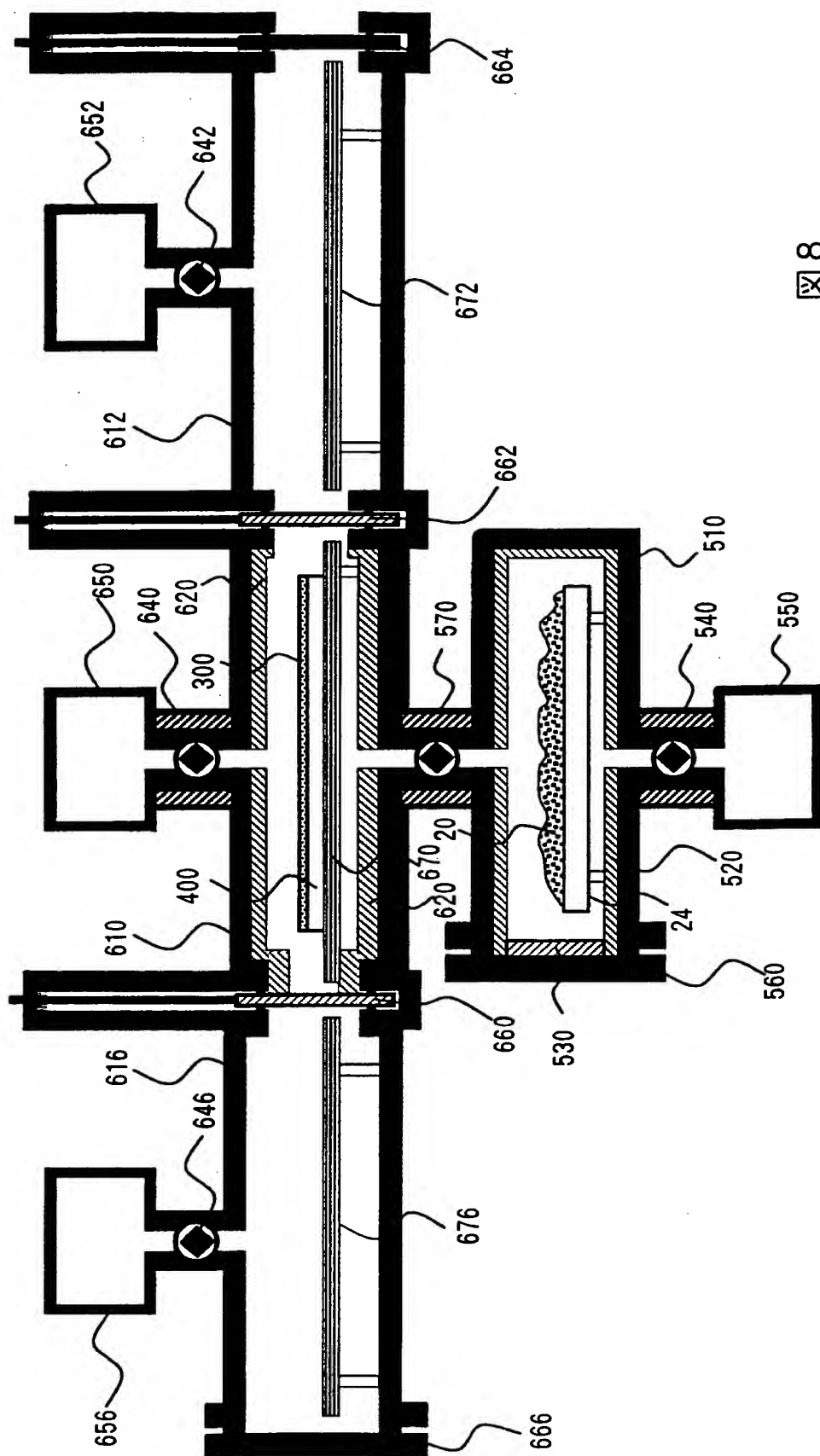


THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 7



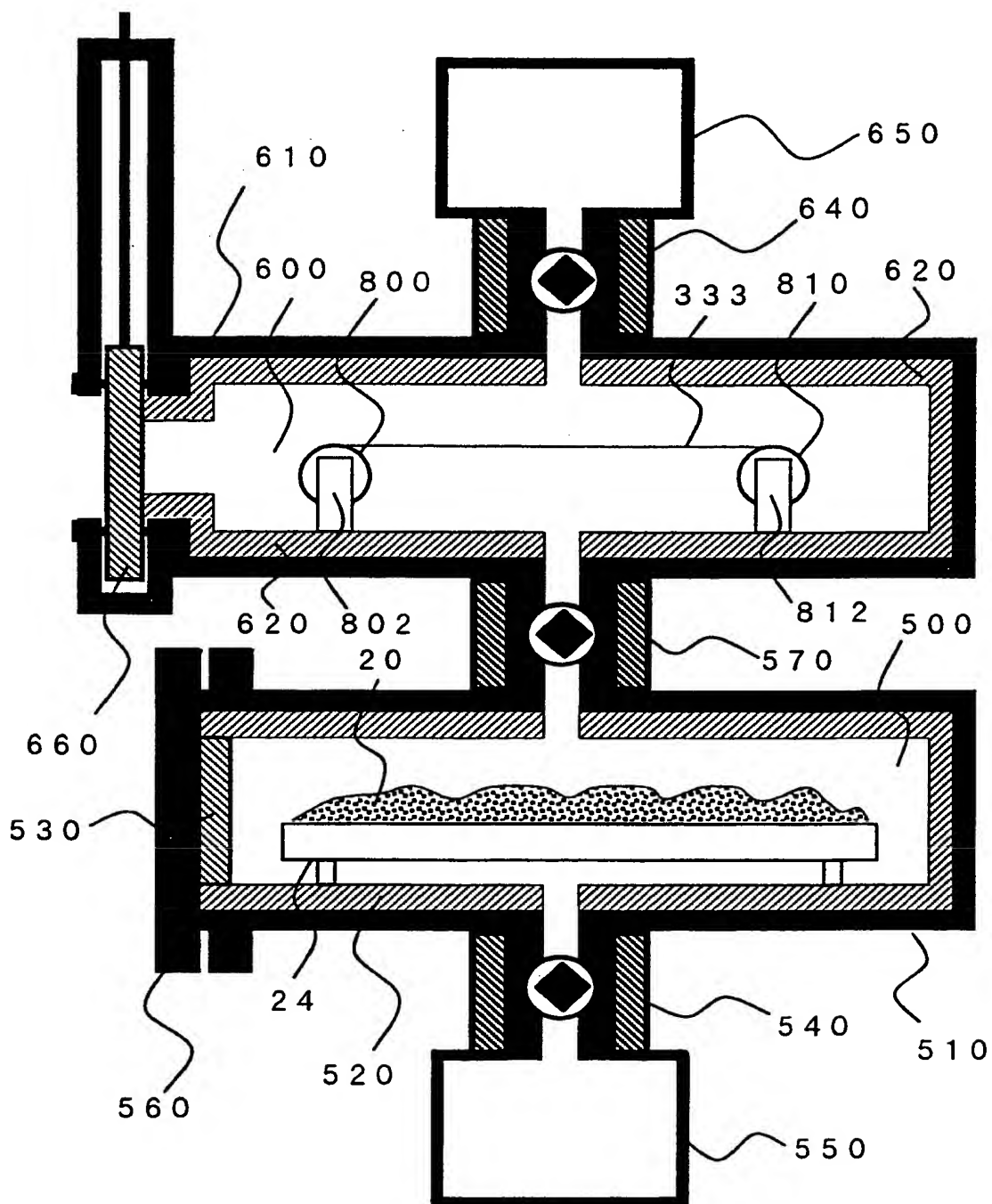
THIS PAGE BLANK (USPTO)



8

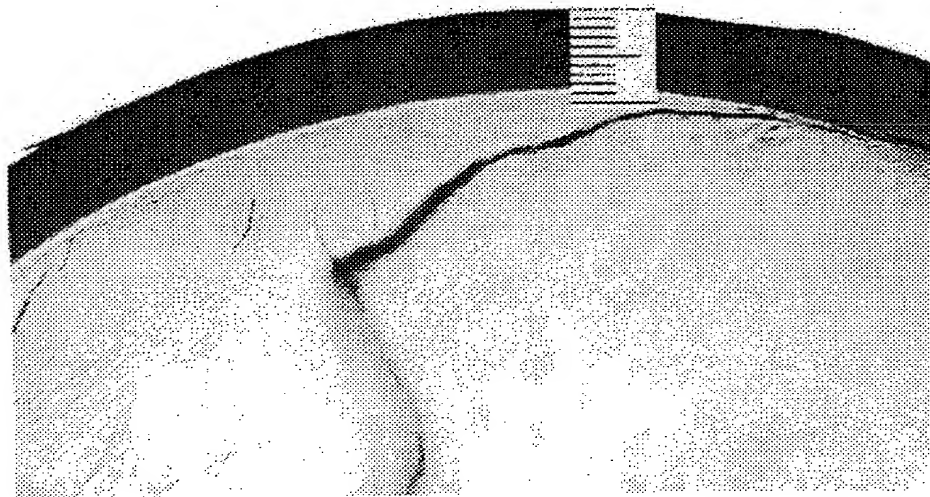
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 9



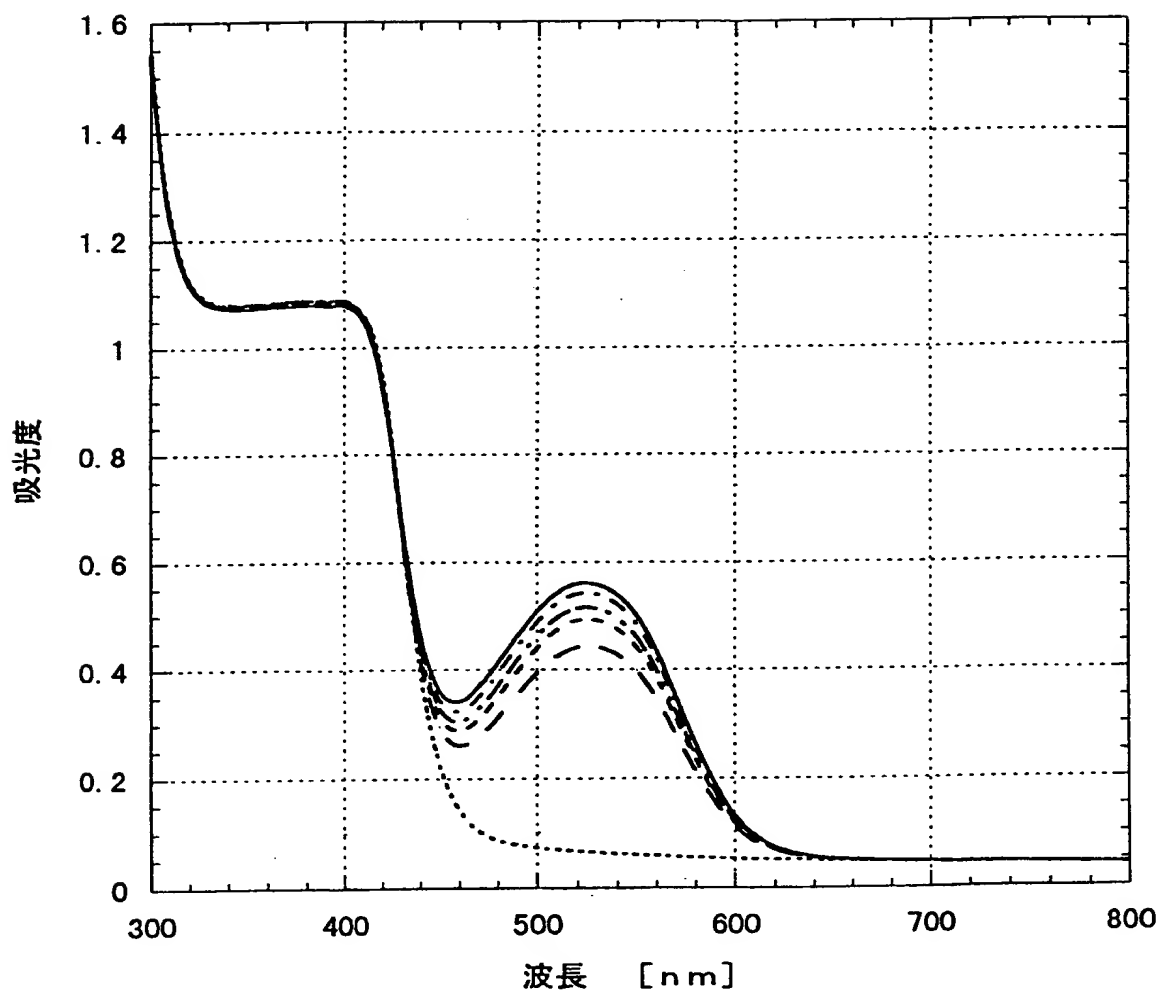
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 10



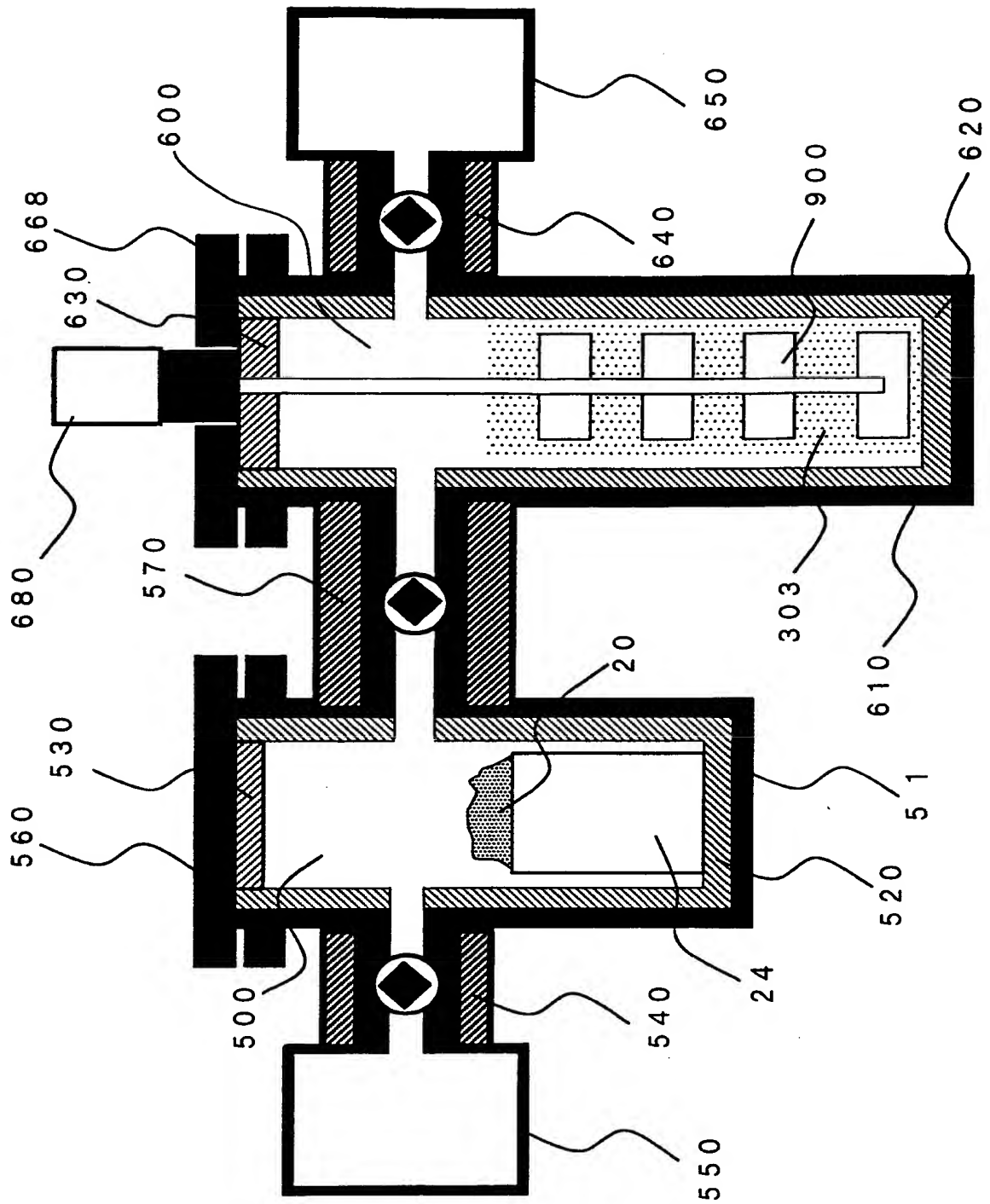
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 1 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 1 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J7/06, 7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J7/00-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 204950, A (BAYER AG), 05 May, 1986 (05.05.86), Claims; page 3, left column, lines 33 to 43; page 3, right column, lines 6-15, 27-43	1, 14, 26, 28, 34, 35, 40-42
Y	& DE, 3517274, A & JP, 61-264030, A & NO, 8601711, A & ES, 8705002, A	16, 21
Y	JP, 9-71672, A (Fuji Electric Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims, Figs. 1, 3 (Family: none)	16, 21
A	JP, 47-13678, A (Solvey and Company), 17 July, 1972 (17.07.72), Claims (Family: none)	1-45
A	JP, 52-13565, A (Ozalid Group Holdings Ltd.), 01 February, 1977 (01.02.77), Claims & DE, 2632418, A & FR, 2318193, A	1-45

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April, 2000 (28.04.00)

Date of mailing of the international search report

16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/02098

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J7/06, 7/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J7/00-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 204950, A (BAYER AG) 5. 5月. 1986 (05. 05. 86) 特許請求の範囲、第3頁左欄第33-43行、及び、同右欄第6-15, 27-43行&DE, 3517274, A&JP, 61-264030, A&NO, 8601711, A&ES, 8705002, A	1, 14, 26, 28, 34, 35, 40-42 16, 21
Y	JP, 9-71672, A (富士電機株式会社) 18. 3月. 1997 (18. 03. 97) 特許請求の範囲及び図1, 3 (ファミリーなし)	16, 21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 04. 00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 47-13678, A (ソルヴェイ・アンド・コムパニイ) 17. 7月. 1972 (17. 07. 72) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-45
A	JP, 52-13565, A (オザリード・グループ・ホールディ ングス・リミテッド) 1. 2月. 1977 (01. 02. 77) 特許請求の範囲&DE, 2632418, A&FR, 231819 3, A	1-45